



## **Aplicabilidade de nanoestruturas híbridas de titanatos em reações catalíticas de elevado interesse industrial**

Rita Norte Sales

**Mestrado em Química**  
Especialização em Química

Dissertação orientada por:  
Doutora Carla D. Nunes  
Doutora Olinda C. Monteiro

2019



# Dedicatória e agradecimentos

Para todos os que contribuíram para a realização da minha tese, venho por este meio demonstrar os meus agradecimentos.

Primeiramente, agradeço às minhas orientadoras neste projeto, à Doutora Carla Nunes e à Doutora Olinda Monteiro, por todos os ensinamentos transmitidos, pela constante disponibilidade e prontidão em auxiliar-me ao longo de todo o trabalho realizado. A ambas, um grande obrigado por terem contribuído para a minha formação e por terem sido a minha base durante este ano.

Um obrigado ao Doutor Pedro Vaz, sempre disposto a ajudar nas suas visitas à faculdade.

Às grandes amizades que fiz na FCUL, a minha segunda casa durante 6 anos. Filipa Rodrigues, Margarida Pereira e Mariana Oliveira, obrigada pela companhia nas horas de almoço e lanche, porque sem esses momentos e sem vocês, este ano letivo (e anteriores) não teriam sido os mesmos.

Ao meu namorado, Mário Sousa, obrigada pelo apoio incondicional e por sempre acreditares em mim.

Aos meus padrinhos Ana Paula Madureira, Francisco Madureira e filho, Rodrigo Madureira, pela felicidade e orgulho que demonstram ao ver-me concretizar os meus objetivos e etapas.

Por fim, mas não menos relevante, dedico este trabalho aos meus pais e avós. Sem eles não seria a pessoa que sou hoje, o meu percurso académico não seria possível e nem teria o significado que tem. Obrigada pelo apoio, pela excelente educação que me deram e por todos os bons momentos que me proporcionam ao longo da vida.



# Resumo

Neste trabalho pretendeu-se estudar a aplicabilidade de nanoestruturas de titanatos em reações catalíticas com potencial interesse industrial. Foram preparados e caracterizados nanotubos de titanato que, posteriormente, foram modificados com cobalamina (B12) ou dissulfureto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). Obtiveram-se duas amostras diferentes de nanotubos de titanato (HTNT) protonados, uma modificada com cobalamina (HTNT-B12) e outra com  $\text{MoS}_2$  ( $\text{MoS}_2$ -HTNT). Estes materiais foram caracterizados com recurso a diversas técnicas de caracterização.

Os materiais preparados foram estudados em reações de (foto)oxidação catalítica do álcool benzílico a benzaldeído e dos sulfuretos de dimetilo, metilfenilo, etilfenilo e difenilo aos respetivos sulfóxidos. Realizou-se a otimização das condições de reação, tendo sido efetuados ensaios catalíticos usando diferentes temperaturas (110, 80, 55 °C e ambiente), solventes (acetonitrilo, decano, tolueno e diclorometano) e quantidades relativas de substrato:agente oxidante (1:1, 1:1,5 e 1:2), hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP). Foram também estudados como catalisadores outros sistemas nanocristalinos, incluindo  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  e  $\text{TiO}_2$ -B12. Os resultados mais promissores na oxidação do álcool benzílico foram obtidos com os nanomateriais HTNT-B12 e  $\text{TiO}_2$ -B12, usando acetonitrilo à temperatura de 80 °C, tendo-se obtido 70 e 67% de rendimento para o benzaldeído e uma seletividade de 100%, respetivamente.

Nas reações de oxidação dos sulfuretos aos respetivos sulfóxidos, o catalisador  $\text{MoS}_2$  foi o mais promissor tendo sido obtidos valores de rendimento elevados ao fim de poucos minutos de reação, à temperatura de 80 °C. Quando a reação foi realizada à temperatura ambiente, foi também obtida uma seletividade de 100%, mas o tempo de reação foi de 1 h.

Com o objetivo de se demonstrar a versatilidade dos materiais sintetizados como catalisadores, estes foram também estudados em reações de redução catalítica de compostos de nitroílo, nomeadamente o *p*-nitrofenol, *p*-nitroanisole, *m*-nitrofenol, *p*-nitrotolueno, cloro-*p*-nitrobenzeno e metil-*p*-nitrobenzoílo. Neste estudo, o material  $\text{MoS}_2$ -HTNT apresentou uma capacidade catalítica redutora elevada, tendo-se obtido 100% de conversão do substrato *p*-nitrotolueno, à respetiva amina, ao fim de 3 minutos.

Foram realizados ensaios na ausência de catalisador, tendo-se verificado que as reações de oxidação do álcool benzílico e dos sulfuretos também ocorrem nestas condições mas a presença do catalisador acelera consideravelmente a velocidade de reação. Nos ensaios de redução de compostos de nitroílo, não se observa qualquer tipo de reação na ausência do catalisador.

Após os ensaios catalíticos, foi estudada a estabilidade dos materiais, tendo-se verificado que a estrutura e superfície dos mesmos foi preservada.

**Palavras-Chave:** nanotubos de titanato; dissulfureto de molibdênio; oxidação do álcool benzílico; oxidação de sulfuretos; redução de compostos de nitroílo.

# Abstract

The aim of this work was to study titanate nanostructures applicability in catalytic reactions with potential industrial interest. Titanate nanotubes were prepared and characterized and subsequently modified with cobalamin (B12) or molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ). Two different samples of protonated titanate nanotubes (HTNT) were obtained, one modified with cobalamin (HTNT-B12) and another with  $\text{MoS}_2$  ( $\text{MoS}_2$ -HTNT). These materials were characterized using various characterization techniques.

The prepared materials were studied in catalytic (photo)oxidation reactions of benzyl alcohol to benzaldehyde and dimethyl, methylphenyl, ethylphenyl and diphenyl sulfides to their sulfoxides. The reaction conditions were optimized and catalytic tests were performed using different temperatures (110, 80, 55 °C and room temperature), solvents (acetonitrile, decane, toluene and dichloromethane) and relative amounts of substrate:oxidizing agent (1:1, 1:1.5 and 1:2), *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP). Other nanocrystalline systems were studied as catalysts, including CoTNW,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  and  $\text{TiO}_2$ -B12. The most promising results on the oxidation of benzyl alcohol were obtained with the HTNT-B12 and  $\text{TiO}_2$ -B12 nanomaterials using acetonitrile at 80 °C. Under these conditions it were obtain yields of 70 and 67% for benzaldehyde with 100% selectivity using HTNT-B12 and  $\text{TiO}_2$ -B12 materials, respectively.

In the oxidation reactions of sulphides to their sulphoxides, the  $\text{MoS}_2$  catalyst was the most promising and high yield values were obtained within a few minutes of reaction at 80 °C. At room temperature, the desired sulfoxides were also obtained with 100% selectivity after 1 h of reaction.

In order to demonstrate the versatility of the materials synthesized as catalysts, they were also studied in catalytic reduction reactions of the following nitroarenes *p*-nitrophenol, *p*-nitroanisole, *m*-nitrophenol, *p*-nitrotoluene, *p*-chloronitrobenzene and methyl-*p*-nitrobenzoate. In this study, the  $\text{MoS}_2$ -HTNT material showed high reduced catalytic capacity, obtaining 100% conversion with *p*-nitrotoluene substrate to its amine after 3 minutes.

Tests were performed in the absence of catalyst and the oxidation reactions of benzyl alcohol and sulfides were found to occur but the presence of the catalyst considerably accelerates the reaction rate. In nitroarene reduction assays, there is no catalytic activity in the absence of the catalyst.

After the catalytic tests, the stability of the materials was studied and it was verified that their structure and surface was preserved.

**Keywords:** titanate nanotubes; molybdenum disulfide; benzyl alcohol oxidation; sulphur oxidation; nitroarenes reduction.

# Índice

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>1</b>
1.1 O conceito de catálise.....	1
1.1.1 Catálise homogênea <i>versus</i> heterogênea .....	1
1.1.2 Fotocatálise .....	2
1.2 Oxidação catalítica .....	3
1.2.1 Agentes oxidantes .....	3
1.2.2 Oxidação catalítica de álcoois .....	4
1.2.3 Oxidação catalítica de sulfuretos a sulfóxidos.....	6
1.2.4 Estudos de fotocatálise oxidativa .....	8
1.3 Redução catalítica de compostos de nitroílo .....	9
1.4 Materiais nanoestruturados .....	11
<b>CAPÍTULO 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>17</b>
2.1 Síntese das nanopartículas.....	17
2.1.1 Síntese das nanoestruturas de titanato .....	17
2.1.2 Síntese das partículas MoS <sub>2</sub> .....	18
2.1.3 Modificação das nanopartículas de HTNT .....	18
2.2 Técnicas de caracterização .....	18
2.2.1 Difração de raio-X de pós (DRX).....	19
2.2.2 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) .....	19
2.2.3 Espectroscopia de refletância difusa (DRUV/Vis) .....	19
2.2.4 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) .....	20
2.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	20
2.2.6 Espectroscopia de infravermelho de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFT) .....	21
2.2.7 Análise termogravimétrica (TGA).....	21
2.3 Ensaios de oxidação catalítica.....	21
2.4 Ensaios fotocatalíticos de oxidação.....	22
2.4.1 Fotocatálise com radiação visível e UV-vis .....	23
2.5 Ensaios de redução catalítica.....	23
2.5.1 Preparação das soluções .....	23
2.5.2 Redução catalítica .....	23
<b>CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....</b>	<b>25</b>
3.1 Análise estrutural e morfológica .....	25
3.1.1 Difração de raio-X de pós (DRX).....	25
3.1.2 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) .....	26
3.1.3 Termogravimetria (TG).....	27
3.2 Análise de superfície .....	28
3.2.1 Espectroscopia (de refletância difusa) de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT e FTIR) ....	28
3.3 Análise das propriedades óticas .....	29
3.3.1 Espectroscopia de refletância difusa (DRS) (radiação UV-vis) .....	29
<b>CAPÍTULO 4. OXIDAÇÃO DO ÁLCOOL BENZÍLICO A BENZALDEÍDO .....</b>	<b>31</b>
4.1 Ensaios catalíticos .....	31
4.1.1 Ausência de catalisador .....	31
4.1.2 Amostras contendo cobalto .....	32
4.1.3 Ensaios catalíticos com SnO <sub>2</sub> .....	39
4.1.4 Ensaios catalíticos com MoS <sub>2</sub> .....	43
4.2 Ensaios fotocatalíticos.....	46
4.2.1 Ausência de catalisador (fotólise).....	46
4.2.2 Efeito do catalisador e o tipo de radiação .....	48
<b>CAPÍTULO 5. OXIDAÇÃO DE SULFURETOS A SULFÓXIDOS .....</b>	<b>49</b>
5.1 Ensaios catalíticos .....	49
5.1.1 Ausência de catalisador .....	49

5.1.2	Estudo comparativo dos catalisadores SnO <sub>2</sub> e MoS <sub>2</sub> .....	51
<b>CAPÍTULO 6. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES APÓS ENSAIOS CATALÍTICOS.....</b>		<b>57</b>
6.1	Análise de difração de raio-X de pós (DRX).....	57
6.2	Análise de espectroscopia de infravermelho de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFT) .....	58
<b>CAPÍTULO 7. REDUÇÃO CATALÍTICA DE COMPOSTOS DE NITROÍLO .....</b>		<b>59</b>
7.1	Reação de redução de compostos de nitroílo.....	61
7.2	Reduções catalíticas de nitroílos .....	61
7.2.1	<i>p</i> -nitrofenol.....	62
7.2.2	Metil- <i>p</i> -nitrobenzoílo .....	62
7.2.3	<i>m</i> -nitrofenol.....	63
7.2.4	Cloro- <i>p</i> -nitrobenzeno .....	64
7.2.5	<i>p</i> -nitrotolueno.....	64
7.2.6	<i>p</i> -nitroanisole.....	65
7.3	Comparação com outros catalisadores .....	65
<b>CAPÍTULO 8. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS .....</b>		<b>68</b>
8.1	Perspetivas Futuras.....	69
<b>CAPÍTULO 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>		<b>70</b>
<b>CAPÍTULO 10. ANEXO .....</b>		<b>80</b>
10.1	Exemplo de aplicação da função de Kubelka-Munk .....	80
10.2	Difratograma de raios-X de pós .....	80
10.3	Espectros de infravermelho.....	82



# Lista de figuras

Figura 1.1 - Processo heterogêneo fotocatalítico de partículas TiO <sub>2</sub> .	3
Figura 1.2 - Mecanismo de reação de a) oxidação do álcool benzílico; b) oxidação do benzaldeído a ácido benzoico; c) esterificação do álcool benzílico e do ácido benzoico; d) acoplamento C=O do álcool benzílico e do benzaldeído a benzoato de benzilo (adaptado da referência 29).	5
Figura 1.3 - Reação de oxidação de sulfuretos a sulfóxidos na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (adaptado da referência 39).	7
Figura 1.4 - Oxidação catalítica de dissulfuretos com o catalisador MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (R, R <sup>1</sup> = t-Bu, Ph) (adaptado da referência 40).	7
Figura 1.5 - Sulfoxidação catalítica por meio da recombinação de peróxido-halogénio (Br <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) (adaptado das referências 39, 41).	7
Figura 1.6 - Redução de compostos de nitrofló (adaptado da referência 52).	10
Figura 1.7 - Estruturas cristalinas de TiO <sub>2</sub> a) <i>Anatase</i> ; b) <i>Rutilo</i> ; c) <i>Brookite</i> (adaptado da referência 69).	11
Figura 1.8 - Estrutura molecular da Vitamina B12 (adaptada de 74).	12
Figura 1.9 - Oxidação de álcoois com o catalisador GO-vitamina B12 (adaptado da referência 75).	13
Figura 2.1 - Representação esquemática dos ensaios fotocatalíticos com radiação a) UV-vis e b) visível (cores meramente ilustrativas; a figura não se encontra à escala).	23
Figura 3.1 - Difratoograma de raio-X de pós das amostras de TiO <sub>2</sub> , TNT, HTNT, MoS <sub>2</sub> e MoS <sub>2</sub> -HTNT.	25
Figura 3.2 - Difratoograma de raio-X de pós das amostras HTNT e HTNT-B12.	26
Figura 3.3 - Imagens de SEM das partículas de MoS <sub>2</sub> .	26
Figura 3.4 - Perfil termogravimétrico da amostra MoS <sub>2</sub> .	27
Figura 3.5 - Espectro de DRIFT das amostras de MoS <sub>2</sub> (antes e após calcinação), HTNT e MoS <sub>2</sub> -HTNT e o espectro de FTIR da tioureia.	28
Figura 3.6 - Espectro de FTIR da cobalamina e de DRIFT das amostras HTNT e HTNT-B12.	29
Figura 3.7 - Espectro de absorção das amostras HTNT, MoS <sub>2</sub> e MoS <sub>2</sub> -HTNT e fotografia dos materiais de Mo sintetizados.	29
Figura 3.8 - Espectro de absorção da cobalamina e das amostras HTNT e HTNT-B12 e fotografia dos materiais sintetizados.	30
Figura 4.1 - Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e subsequente sobreoxidação deste a outros produtos.	31
Figura 4.2 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 55 °C sem adição de catalisador.	32
Figura 4.3 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 80 °C com o catalisador CoTNW em ACN com 200% de TBHP.	34
Figura 4.4 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 80 °C utilizando 200, 150 e 100% de TBHP com o catalisador a) TiO <sub>2</sub> -B12 em ACN, b) HTNT-B12 em ACN, e c) HTNT-B12 em Tol.	35
Figura 4.5 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 55 °C utilizando o solvente Tol com as razões estequiométricas de 1:2, 1:1,5 e 1:1 de substrato:TBHP com o catalisador a) TiO <sub>2</sub> -B12, e b) HTNT-B12.	37
Figura 4.6 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 80 °C utilizando as razões estequiométricas 1:1, 1:1,5 e 1:2 de álcool benzílico:TBHP com o catalisador a) SnO <sub>2</sub> , b) Sn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> , e c) Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .	40
Figura 4.7 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 110 °C com os catalisadores SnO <sub>2</sub> , Sn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> e Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> em Dec com a razão 1:2 de substrato:TBHP.	42
Figura 4.8 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 80 °C em ACN com o catalisador SnO <sub>2</sub> (Ensaio 1) e com uma adição intermédia de mais catalisador (Ensaio 2).	43
Figura 4.9 - Estrutura molecular da N-tertbutilacetamida (N-TBA).	44
Figura 4.10 - Cinética da reação de oxidação do álcool benzílico com o catalisador MoS <sub>2</sub> -HTNT em ACN a 80 °C e com a razão 1:2 de substrato:TBHP.	44
Figura 4.11 - Cinética obtida da reação de oxidação do álcool benzílico em ACN a 80 °C e a razão 1:2 de substrato:TBHP com o catalisador MoS <sub>2</sub> a) antes da calcinação, e b) após a calcinação.	45
Figura 4.12 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de foto-oxidação do álcool benzílico sem adição de oxidante nem catalisador e com radiação UV-vis e visível.	46
Figura 4.13 - Cinética de formação do benzaldeído obtida na reação de foto-oxidação com a radiação visível e os catalisadores HTNT, HTNT-B12 e SnO <sub>2</sub> .	48
Figura 4.14 - Cinética de formação do benzaldeído obtida na reação de foto-oxidação com a radiação UV-vis e os catalisadores HTNT, HTNT-B12, SnO <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> e MoS <sub>2</sub> -HTNT.	48
Figura 5.1 - Cinética de formação de sulfóxido e sulfona na reação de oxidação sem adição de catalisador à temperatura de 55 °C em DCM com os sulfuretos a) DM, b) MF, c) EF e d) DF.	50
Figura 5.2 - Cinética de formação do sulfóxido de MF nas reações com os catalisadores SnO <sub>2</sub> e MoS <sub>2</sub> usando a razão de 1:2 e com os solventes a) ACN e b) DCM.	53

Figura 5.3 - Cinética de formação do MF sulfóxido nas reações com as quantidades estequiométricas de 1:1 e 1,5:1 de SnO <sub>2</sub> :substrato a 80 °C em ACN e 200% de TBHP. ....	54
Figura 5.4 - Cinética de formação do sulfóxido de MF nas reações com o catalisador MoS <sub>2</sub> a diferentes temperaturas e com as quantidades de TBHP de a) razão 1:2 e b) razão 1:1. ....	55
Figura 7.1 - Espectros de absorção UV-vis dos reagentes e respectivos produtos finais a) <i>p</i> -nitrofenol, b) metil- <i>p</i> -nitrobenzofol, c) <i>m</i> -nitrofenol, d) cloro- <i>p</i> -nitrobenzeno, e) <i>p</i> -nitrotolueno e f) <i>p</i> -nitroanisole. ....	60
Figura 7.2 – Esquema de reação para a redução catalítica dos compostos de nitroflo. ....	61
Figura 7.3 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do <i>p</i> -nitrofenol. ....	62
Figura 7.4 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do metil- <i>p</i> -nitrobenzofol. ....	63
Figura 7.5 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do <i>m</i> -nitrofenol. ....	63
Figura 7.6 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do cloro- <i>p</i> -nitrobenzeno. ....	64
Figura 7.7 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do <i>p</i> -nitrotolueno. ....	64
Figura 7.8 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do <i>p</i> -nitroanisole. ....	65
Figura 10.1 - Difratoograma de raios-X do ácido benzoico (adaptado da referência 115). ....	80
Figura 10.2 - Difratoogramas de raios-X obtidos após ensaios (foto)catalíticos nas reações de oxidação do álcool benzílico com o catalisador HTNT. ....	80
Figura 10.3 - Difratoogramas de raios-X obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador HTNT-B12. ....	81
Figura 10.4 - Difratoogramas de raios-X obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador SnO <sub>2</sub> . ....	81
Figura 10.5 - Difratoogramas de raios-X obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador MoS <sub>2</sub> . ....	81
Figura 10.6 - Espectro de Infravermelho do benzaldeído (adaptado da referência 116). ....	82
Figura 10.7 - Espectro de Infravermelho do ácido benzoico (adaptado da referência 116). ....	82
Figura 10.8 - Espectro de Infravermelho do MF sulfóxido (adaptado da referência 117). ....	82
Figura 10.9 - Espectro de Infravermelho do DF sulfóxido (adaptado da referência 118). ....	83
Figura 10.10 - Espectro de Infravermelho da N-TBA (adaptado da referência 116). ....	83
Figura 10.11 - Espectros de DRIFT obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador HTNT. ....	83
Figura 10.12 - Espectros de DRIFT obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador HTNT-B12. ....	84
Figura 10.13 - Espectros de DRIFT obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador SnO <sub>2</sub> . ....	84
Figura 10.14 - Espectros de DRIFT obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador MoS <sub>2</sub> . ....	84

# Lista de tabelas

Tabela 4.1 - Valores de rendimento e seletividade obtidos para a formação de benzaldeído sem a presença de catalisador e com 20 mg dos catalisadores CoTNW, TiO <sub>2</sub> -B12, HTNT e HTNT-B12 nos solventes ACN e Tol. ....	33
Tabela 4.2 - Valores obtidos de rendimento e seletividade da formação de benzaldeído ao fim de 8 h e 24 h, com 20 mg dos catalisadores SnO <sub>2</sub> , Sn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> e Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> e sem a presença de catalisador sob diversas condições de reação. ....	39
Tabela 4.3 - Valores obtidos de rendimento e seletividade da formação de benzaldeído e N-TBA com 20 mg dos catalisadores HTNT, MoS <sub>2</sub> e MoS <sub>2</sub> -HTNT nas reações com ACN a 80 °C e 200% de TBHP. ....	44
Tabela 4.4 – Valores de rendimento e seletividade obtidos da formação de benzaldeído nas reações fotocatalíticas realizadas com o solvente ACN à temperatura ambiente sem a presença de catalisador e com 20 mg dos catalisadores HTNT-B12, HTNT, SnO <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> -HTNT e MoS <sub>2</sub> . ....	47
Tabela 5.1 - Estruturas dos substratos de sulfureto estudados e respectivos produtos de oxidação. ....	49
Tabela 5.2 - Valores de rendimento e seletividade obtidos dos sulfóxidos e sulfonas correspondentes aos ensaios sem catalisador para os substratos sulfureto de DM, MF, EF e DF. ....	51
Tabela 5.3 – Valores de rendimento e seletividade calculados ao fim de 24 h de reação usando 20 mg do catalisador SnO <sub>2</sub> . ....	51
Tabela 5.4 - Valores de rendimento e seletividade obtidos dos sulfóxidos e sulfonas usando 20 mg do catalisador MoS <sub>2</sub> . ....	52
Tabela 7.1 - Estruturas dos substratos nitro e respectivos produtos de redução estudados. ....	59
Tabela 7.2 - Tempos de reação registrados com base nas reações de redução decorridas com 5 mg do catalisador HTNT-MoS <sub>2</sub> à temperatura ambiente. ....	61
Tabela 7.3 - Valores de tempo de redução de compostos nitro em diferentes condições de reação. ....	66



## Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

ACN	Acetonitrilo
Cat.	Catalisador
d	Distância entre planos cristalográficos
DBE	Éter dibutílico
DCM	Diclorometano
Dec	Decano
DRIFT	Espetroscopia de Refletância Difusa de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> )
DRS	Espetroscopia de Refletância Difusa (do inglês, <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> )
Eq.	Equação
F <sub>KM</sub>	Função de Kubelka-Munk
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, <i>Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i> )
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espetrometria de Massa
h	hora(s)
IV	Infravermelho
JCPDS	<i>Joint Committee for Powder Diffraction Standards</i>
LED	Díodo Emissor de Luz (do inglês, <i>light-emitting diode</i> )
m	Massa (g)
min	Minuto
N-TBA	N-tertbutilacetamida
Oxid.	Oxidante
Rend.	Rendimento
Ref.	Referência
rpm	Rotações por minuto
Selet.	Seletividade
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento (do inglês, <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
Solv.	Solvente
Sulfóx.	Sulfóxido
T.a.	Temperatura ambiente
TBHP	Hidroperóxido de <i>terc</i> -butilo
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (do inglês, <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
Temp.	Temperatura
TG	Termogravimetria
TNS	Nanoestruturas de titanato (do inglês, <i>titanate nanostructure</i> )
TNT	Nanotubos de titanato (do inglês, <i>titanate nanotubes</i> )
Tol	Tolueno
u.a.	Unidades arbitrárias
UV-vis	Ultravioleta-Visível
Vis	Visível
DRX	Difração de Raio-X de Pós (do inglês, <i>X-Ray Powder Diffraction</i> )
e <sup>-</sup>	Elétrão
h <sup>+</sup>	Lacuna
θ	Ângulo da radiação incidente (°)

$\lambda$	Comprimento de onda (nm)
$\nu$	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )

## 1.1 O conceito de catálise

Os processos catalíticos são fenômenos cinéticos utilizados para promover o aumento da velocidade das reações e a consequente diminuição das barreiras de ativação, sem que ocorra qualquer alteração do equilíbrio reacional.<sup>1</sup>

O conceito de catálise surgiu no século XIX, quando foi observado que o etanol sofria decomposição a acetaldeído ou a etileno, dependendo do sólido adicionado ao meio reacional. Nos primeiros tempos, Ostwald incluiu como fenômenos catalíticos a supersaturação, misturas homogêneas, sistemas heterogêneos e ação enzimática.<sup>1</sup>

Pode definir-se catalisador como uma substância que acelera uma reação, sem ser consumida durante o processo. Por este motivo, o mesmo catalisador pode participar em vários ciclos consecutivos e, portanto, apenas uma pequena quantidade deve ser necessária relativamente ao substrato em estudo.<sup>2</sup> Para além de acelerar a velocidade de reação, os catalisadores podem possuir outra propriedade importante, que consiste na capacidade de manipulação da seletividade das reações químicas. Isto significa que diferentes produtos podem ser obtidos usando o mesmo material de partida por seleção de diferentes sistemas catalíticos.<sup>3</sup>

Nos dias de hoje, são conhecidos numerosos tipos de catalisadores que podem ser classificados de acordo com a sua estrutura, composição, área de aplicação e/ou estado de agregação. Estas classes incluem ácidos de Lewis, complexos organometálicos, polímeros orgânicos/inorgânicos e enzimas. São geralmente divididos nas seguintes categorias: catalisadores homogêneos, heterogêneos e biocatalisadores.<sup>2,3</sup>

### 1.1.1 Catálise homogênea *versus* heterogênea

O desenvolvimento da catálise homogênea deveu-se, essencialmente à síntese de novos complexos organometálicos. Estes complexos contêm ligações metal-carbono e têm vindo a ser amplamente aplicados como catalisadores industriais. Nas últimas décadas, estes materiais promoveram a evolução da química orgânica, explicada pela reatividade que eles apresentam, das ligações entre o centro metálico e os ligandos orgânicos.<sup>3</sup>

Na catálise homogênea, o catalisador encontra-se na mesma fase que os reagentes e produtos podendo, por isso, ser realizada em fase líquida com um determinado solvente.<sup>2</sup> Os catalisadores mais utilizados nestas reações de síntese orgânica são compostos de ruténio, platina, rénio, paládio e molibdénio. Alguns exemplos deste tipo de catalisadores incluem  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_2(\text{PPh}_3)_2$  e  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ .<sup>3,4</sup>

Nas reações de catálise heterogênea, o catalisador encontra-se, geralmente, na fase sólida e o substrato na fase líquida ou gasosa, ou seja, as substâncias estão em fases diferentes.<sup>2</sup> Alguns exemplos de catalisadores utilizados em catálise heterogênea, maioritariamente em reações de oxidação, incluem compostos de ferro, ouro, paládio, manganês, prata, cobalto e ruténio, nomeadamente  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{C}$ ,  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Au}/\text{CuO}$ ,  $\text{Pd-Au}$ ,  $\text{Au}/\text{FeOX}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Pd-Te}$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}(\text{AcO})_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{AcO})_2$ ,  $\text{RuO}_2$ .<sup>4,5</sup>

Um metal de transição que também tem sido amplamente estudado em diferentes aplicações é o estanho (Sn). Alguns autores estudaram a atividade catalítica da redução eletroquímica de  $\text{CO}_2$  com compostos deste metal, nomeadamente, com catalisadores de óxidos redutores  $\text{SnO}_x$  e  $\text{CuO}_x$ .<sup>6</sup> Em reações de oxidação de NO-hidrocarbonetos, este tipo de material foi também estudado e a atividade

catalítica das camadas de  $\text{SnO}_x$  foi promovida pela sua interação com a superfície da platina, tendo sido obtida uma seletividade de 100%.<sup>7</sup> Ligas de Sn/Ni têm demonstrado ser também excelentes alternativas econômicas, tendo sido obtida uma eficácia superior na oxidação de carbono com a referida liga quando comparada com a atividade obtida com nanopartículas de Ni.<sup>8</sup> Nanopartículas de Au suportadas em Sn-MCM-41 foram também usadas na conversão do glicerol em lactato metílico, tendo sido obtido um valor de 65% de seletividade para o lactato metílico com uma conversão de 95% de glicerol.<sup>9</sup>

Para além de compostos de estanho, um outro elemento que tem suscitado interesse é o molibdénio, Mo. Por exemplo, o catalisador Co-Mo foi utilizado no hidrotratamento do petróleo para a remoção de enxofre, azoto, oxigénio e resinas. Outros complexos de Mo foram também estudados em reações de oxidação, como a epoxidação de alcenos com recurso aos catalisadores  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoB}_2$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ , tendo sido obtidos rendimentos e seletividades elevadas ao fim de tempo de reação bastante reduzido. Também a oxidação de compostos de enxofre, azoto e fósforo foi realizada com sucesso na presença de  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  e  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Para além da oxidação, foram também estudadas reações de redução, halogenação e formação de ligações C-C.<sup>10</sup> Reações de síntese de acrilonitrilo, ácido acrílico, formaldeído e transformações de propeno a eteno e buteno foram também conseguidas com sucesso usando respetivamente os óxidos Bi-Mo, Mo-V, Fe-Mo e Mo em alumina.<sup>11</sup>

No geral, a catálise heterogénea envolve o uso de materiais relativamente robustos, fáceis de manusear e facilmente separáveis dos produtos obtidos, podendo ser utilizadas temperaturas elevadas.<sup>1</sup> No entanto, a atividade e seletividade destas reações são fortemente condicionadas pela natureza da interação dos reagentes. Os locais ativos do catalisador atuam, em muitos casos, como transportadores de carga eletrónicos e/ou iónicos, facilitando a transferência de carga entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente. Assim, a eficiência da reação, da adsorção e dessorção, vai depender da troca de cargas entre a espécie adsorvida e o adsorvente. Estes fenómenos de transporte de carga são considerados de elevada importância em reações de oxidação, podendo ser controlados por medição das propriedades elétricas.<sup>12</sup>

De acordo com a literatura vários suportes de catalisadores podem ser usados em síntese orgânica, nomeadamente alumina, zeólitos, nanofibras de carbono, carbono ativado ou óxidos metálicos. Em relação aos óxidos metálicos destacam-se o  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e o  $\text{TiO}_2$ . O  $\text{TiO}_2$  é reconhecido como um bom suporte de catalisadores, tendo sido muito usado no processamento de combustível devido a ser possível alterar a distribuição de poros na superfície, a sua elevada estabilidade térmica, e a sua resistência mecânica. Assim, estas propriedades contribuem para que seja possível desenvolver catalisadores de elevado nível, que apresentam propriedades de ácido de Lewis bem como propriedades redox.<sup>13</sup>

Neste contexto, tem sido demonstrado que o  $\text{TiO}_2$  tem tido um papel importante, uma vez que a sua utilização tem permitido melhor a capacidade catalítica de vários outros catalisadores nomeadamente em reações de de-hidrogenação, hidrodessulfurização e de decomposição térmica catalítica.<sup>13</sup>

### 1.1.2 Fotocatálise

A fotocatálise consiste na aceleração de uma reação química por ação de um catalisador recorrendo a uma fonte de radiação. Durante o processo, o fotocatalisador apresenta a capacidade de absorver radiação, podendo ou não adsorver os reagentes.<sup>14</sup> Um exemplo de um processo fotocatalítico encontra-se apresentado na Figura 1.1 para partículas de  $\text{TiO}_2$ .



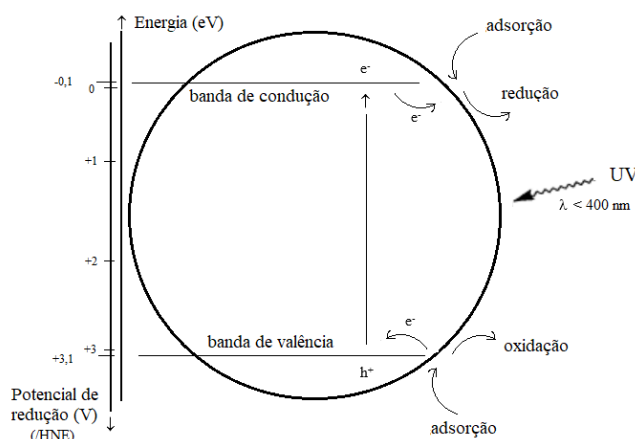


Figura 1.1 - Processo heterogêneo fotocatalítico de partículas  $\text{TiO}_2$ .

Os principais parâmetros que influenciam a cinética da reação são a massa do catalisador, o comprimento de onda da radiação, a concentração inicial do reagente, a temperatura e o fluxo de radiação.<sup>14</sup>

A reação de fotocatalise ocorre na fase de adsorção dos reagentes, assim a diferença, quando se compara com a catálise convencional, é o modo de ativação do catalisador, em que a ativação térmica é substituída pela ativação fotônica. Quando as partículas são submetidas a radiação superior à sua banda de energia, elétrons e lacunas são formados num semicondutor, sendo estes capazes de iniciar reações químicas.<sup>14</sup>

Existe uma ampla variedade de reações possíveis em fotocatalise heterogênea, tais como, oxidação, desidrogenação, transferência de hidrogénio, troca isotópica deutério-alceno, deposição metálica, destoxificação de água e remoção de poluentes. Estes estudos podem ser realizados em fase gasosa, em líquidos orgânicos puros ou soluções aquosas.<sup>14</sup>

Quanto à fotocatalise homogênea, considera-se um processo cíclico numa única fase (normalmente, líquida) na qual o substrato reage sob a influência de luz, levando à regeneração espontânea do catalisador, processo este que continua até a total reação do substrato.<sup>15</sup>

Assim, um processo catalítico pode ser influenciado por condições como o custo do catalisador, em termos de corrosão, temperatura e pressão e complexidade de separação.<sup>1</sup>

## 1.2 Oxidação catalítica

A oxidação catalítica tem vindo a tornar-se numa importante classe de reações em síntese orgânica, nomeadamente em aplicações académicas e industriais. Neste âmbito, diversos métodos de oxidação têm sido estudados,<sup>16</sup> salientando-se a aplicação de agentes oxidantes eficientes e altamente seletivos, e sempre que possível, amigos do ambiente.<sup>17</sup>

### 1.2.1 Agentes oxidantes

O oxigénio atmosférico é considerado o principal agente de oxidação, muito atrativo do ponto de vista económico, uma vez que, todos os restantes (ex:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) são produzidos a partir deste. Apesar dos oxidantes com oxigénio molecular serem, por vezes,

consideravelmente menos seletivos do que o  $\text{HNO}_3$  ou o  $\text{Cl}_2$ , estes últimos requerem um maior investimento, sendo a sua utilização, do ponto de vista industrial, pouco viável.<sup>18</sup>

Antes da Segunda Guerra Mundial, os materiais orgânicos eram oxidados, na sua maioria, usando agentes oxidantes inorgânicos e raramente, usando diretamente  $\text{O}_2$ . Pela mesma altura, alguns dos produtos com uma elevada procura, como medicamentos e tintas, não obrigavam ao uso de grandes quantidades de intermediários orgânicos. Com o desenvolvimento industrial e o início da era dos plásticos, as preocupações ambientais aumentaram exponencialmente a nível mundial. Tornou-se assim, imperativa a redução do uso de agentes oxidantes inorgânicos.<sup>1, 18</sup> Este problema começou a ser ultrapassado recorrendo a agentes oxidantes amigos do ambiente, permitindo evitar o uso de compostos prejudiciais durante os processos de síntese. Neste contexto, surgem o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP), agentes dadores de oxigénio que são atualmente amplamente utilizados.<sup>17</sup>

O interesse demonstrado na aplicação de TBHP tem vindo a aumentar, uma vez que, é considerado um oxidante forte, geralmente mais eficaz do que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou o oxigénio atmosférico. A sua combinação com metais de transição pode levar à oxidação seletiva de diversos compostos orgânicos, sendo por isso, maioritariamente usado na indústria farmacêutica e agroquímica.<sup>17</sup>

### 1.2.2 Oxidação catalítica de álcoois

A oxidação seletiva de álcoois aromáticos aos correspondentes carbonilos, como aldeídos ou cetonas, pela remoção de eletrões e/ou adição de átomos de oxigénio é importante, tanto a nível de investigação académica, como nas indústrias farmacêutica, agrícola ou petroquímica.<sup>19, 20</sup> O interesse nos aldeídos resultantes deve-se ao facto de estes poderem ser usados como intermediários na síntese de precursores de vitaminas, medicamentos e fragrâncias.<sup>21</sup>

Tendo em atenção as mais recentes preocupações económicas e ambientais, o desenvolvimento de catalisadores que permitam tornar as reações mais eficazes, seletivas e de baixo custo tem tido uma grande evolução.<sup>21, 22</sup>

A alteração de fatores essenciais, como as condições de reação (concentração de reagente, temperatura e pressão), a escolha do solvente e do catalisador pode permitir controlar a natureza e quantidade de produtos formados ao longo da reação.<sup>21</sup> Com o intuito de avaliar os parâmetros solvente, temperatura e quantidade de catalisador, a oxidação do álcool benzílico catalisada por complexos de  $\text{Mn(II)}$  e  $\text{Cu(II)}$  foi estudada por Mahdavi e Abdel-Rahman, respetivamente.<sup>23, 24</sup> A atividade do complexo  $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]^{2+}$  foi avaliada usando TBHP como agente oxidante a diferentes temperaturas, tendo sido obtidos bons resultados de conversão com o solvente acetonitrilo. A mesma reação de oxidação foi também estudada em tolueno, mas neste caso o rendimento obtido não foi tão satisfatório. Estes resultados podem ser devido ao facto do oxidante TBHP apresentar baixa solubilidade em solventes não polares.<sup>23</sup> Os complexos de  $\text{Cu}$ , descritos no estudo de Abdel-Rahman, foram também testados com outro oxidante, o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , tendo sido avaliado o efeito do solvente, temperatura e quantidade de catalisador. Assim, foi observado que as condições de reação mais promissoras foram as que usaram acetonitrilo como solvente à temperatura de 60 e 70 °C. No entanto, foi também verificado que uma maior razão molar de catalisador:substrato conduziu a uma menor seletividade para o benzaldeído.<sup>24</sup>

Outros materiais, nomeadamente óxidos de crómio e manganês, têm sido estudados como catalisadores em transformações de álcoois a aldeídos e cetonas. No entanto, a sua elevada toxicidade e/ou custo conduziram a procura de outros metais.<sup>25</sup> Deste modo, vários estudos têm surgido com recurso à utilização de catalisadores de outros metais, tais como, de  $\text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Rh}$  e  $\text{Ru}$  em reações de oxidação. Apesar dos excelentes resultados catalíticos obtidos nestes estudos, o principal problema é o elevado

custo que lhes está associado.<sup>22, 25</sup> Assim, óxidos de Cu, Mn, Ni ou Co têm sido propostos como uma alternativa aos catalisadores de metais nobres em oxidação de álcoois.<sup>25</sup>

Encontram-se também descritos na literatura estudos de oxidação de álcoois que recorreram a catalisadores de Fe, tais como, polioxometalatos e nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Um trabalho descrito na literatura com materiais contendo Fe consistiu na conversão seletiva do álcool benzílico e do hidroximetilfurfural aos respectivos produtos em fase aquosa na presença de O<sub>2</sub>, tendo sido reportado pelos autores, um desempenho bastante promissor nas reações após a inclusão do Fe no catalisador, uma matriz de carbono contendo azoto.<sup>26</sup>

#### 1.2.2.1 Conversão do álcool benzílico a benzaldeído

O benzaldeído é um composto particularmente atrativo em perfumaria por apresentar um odor característico a amêndoa-amarga.<sup>20</sup> Tem também aplicação na indústria alimentar e farmacêutica (como intermediário, desinfetante, solvente e conservante).<sup>20, 27, 28</sup> Em termos de quantidade é a segunda molécula aromática mais importante (depois da vanilina) usada em cosméticos e na alteração acentuada de sabores.<sup>20</sup>

Desde 1863 que o benzaldeído é sintetizado pela hidrólise do dicloreto de benzilo. Atualmente, o álcool benzílico é oxidado a benzaldeído, podendo obter-se ácido benzoico e benzoato de benzilo (Figura 1.2). A contaminação do benzaldeído pela presença do ácido benzoico pode, no entanto, ser um fator limitante à utilização deste processo.<sup>20</sup>

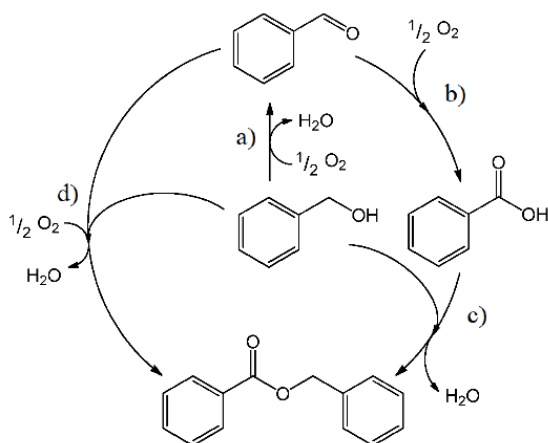


Figura 1.2 - Mecanismo de reação de a) oxidação do álcool benzílico; b) oxidação do benzaldeído a ácido benzoico; c) esterificação do álcool benzílico e do ácido benzoico; d) acoplamento C=O do álcool benzílico e do benzaldeído a benzoato de benzilo (adaptado da referência 29).

A oxidação de álcoois tem sido estudada, tanto em fase líquida como gasosa, dependendo maioritariamente da estabilidade térmica e da volatilidade dos reagentes.<sup>20</sup> Apesar de vários oxidantes e catalisadores terem sido estudados na oxidação de álcool benzílico a benzaldeído em fase gasosa, o controle de seletividade do produto de oxidação é o principal problema, ocorrendo muitas vezes a formação de óxidos de carbono. Esta perda de carbono poderá ser evitada ao realizar-se a reação em fase líquida a temperaturas mais baixas.<sup>23</sup> No que diz respeito à oxidação de álcool benzílico a benzaldeído, estudos em fase líquida raramente permitiram obter valores de conversão ou seletividade na gama dos 90-100%. Geralmente, a obtenção de valores de rendimento e seletividade para o benzaldeído que superam tais valores decorrem da utilização de metais nobres, mais dispendiosos, tal como o caso da oxidação em fase gasosa usando como catalisador, ouro e cobre em suporte de sílica (Au-Cu/SiO<sub>2</sub>).<sup>20</sup>

Encontram-se reportados outros estudos no âmbito da conversão de álcool benzílico a benzaldeído, que incluíram a análise ao efeito da temperatura, da quantidade e reutilização de catalisador e da razão

substrato:oxidante com catalisadores de Zr,<sup>30</sup> Pd,<sup>31</sup> óxidos de Cu e Ni<sup>21</sup> ou cloretos de metais de transição de Fe, Co, Cr, Ni e Zn.<sup>17</sup>

Foi também estudada a atividade catalítica do Zr incorporado em sílica, recorrendo-se ao oxidante TBHP, ao solvente acetonitrilo e à temperatura de 90 °C. Nos diversos estudos realizados foram obtidos valores de seletividade de 100% para o benzaldeído, no entanto, o rendimento variou entre 48 e 97%, tendo aumentado com o aumento da quantidade de catalisador presente durante a reação.<sup>30</sup>

Nanopartículas de paládio em camadas de carbono envolvidas em TiO<sub>2</sub> foram também estudadas na reação de oxidação do álcool benzílico. Ao fim de 2 h de reação, utilizando hexametileno como solvente à temperatura de 90 °C foram obtidos resultados de rendimento de benzaldeído entre 67-98% e seletividades na ordem dos 70%.<sup>31</sup>

Os óxidos CuO e NiO foram avaliados noutro trabalho, como catalisadores no mesmo processo. As reações foram realizadas com o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (60, 70, 80 e 90 °C), testando-se também os solventes acetona e dimetilsulfóxido. Foi observado pelos autores que os valores de rendimento obtidos para o benzaldeído às temperaturas de 70, 80 e 90 °C pouco variaram entre si, obtendo-se aproximadamente 100% a essas temperaturas ao fim de 4 h de reação para ambos os catalisadores. À temperatura de 60 °C foi obtido um valor de rendimento mais baixo, comparativamente aos obtidos para as temperaturas superiores. Os autores concluem ainda que o solvente mais promissor nestes ensaios catalíticos foi o dimetilsulfóxido.<sup>21</sup>

Por outro lado, o uso dos cloretos FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e ZnCl<sub>2</sub> como catalisadores permitiu obter rendimentos de benzaldeído de 85, 93, 96, 83 e 64%, respetivamente, ao fim de 4 h de reação. O solvente utilizado foi o difenilmetano e o oxidante TBHP, tendo as reações sido realizadas à temperatura de 80 °C. Apesar dos valores de rendimento serem considerados satisfatórios, os autores concluíram que o mecanismo de oxidação do álcool benzílico nestas condições é complexo, sendo necessários mais estudos para a sua completa elucidação.<sup>17</sup>

A oxidação catalítica do álcool benzílico foi também estudada com catalisadores de molibdénio. Um exemplo descreve o estudo desta reação com o complexo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O em várias condições reacionais, tendo sido obtidos valores de rendimento, na sua generalidade, mais promissores do que os obtidos com outros metais de transição.<sup>32</sup>

O material MR-SB-Mo (catalisador MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> suportado em resina de Merrifield) foi sintetizado e estudado na oxidação de diversos álcoois com o agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tendo sido obtidos rendimentos para os correspondentes aldeídos superiores a 95%.<sup>33</sup>

A investigação da oxidação dos álcoois tem tido um grande desenvolvimento, no entanto, os resultados ainda não são satisfatórios. Assim, e de forma a alcançar valores de rendimento mais elevados de benzaldeído, tem-se assistido ao desenvolvido de um elevado número de estudos deste tipo de reações, tentando por um lado evitar o uso de técnicas dispendiosas e por outro lado tentar diminuir o aparecimento de subprodutos.<sup>20</sup>

### 1.2.3 Oxidação catalítica de sulfuretos a sulfóxidos

A formação de sulfóxidos a partir da oxidação catalítica de sulfuretos é uma área de investigação fundamental em química orgânica.<sup>34</sup> Desde a primeira síntese de sulfóxidos publicada por Marcker em 1865, diversos processos de conversão de sulfuretos a sulfóxidos foram desenvolvidos, nomeadamente, através do uso de ácido nítrico, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ozono, e, hidroperóxidos.<sup>35</sup>

Sulfóxidos e sulfonas têm algumas aplicações na indústria farmacêutica e na engenharia de plásticos e polímeros.<sup>35</sup> Por exemplo, o dimetilsulfóxido (DMSO) é considerado um solvente excecional para componentes orgânicos e inorgânicos, o que se deve principalmente à sua capacidade de associação com

espécies iônicas e moléculas neutras polares ou polarizáveis. Nos dias de hoje, este sulfóxido encontra-se incorporado em numerosos produtos para cuidados de saúde, incluindo formação de produtos estabilizantes e polímeros medicinais.<sup>36</sup>

A redução do conteúdo de enxofre em produtos petrolíferos tem sido uma área da investigação que tem tido um elevado desenvolvimento. Apesar de alguns processos de dessulfurização serem amplamente aplicados na indústria, a tecnologia de hidrodessulfurização não remove totalmente sulfuretos heterocíclicos e derivados, obrigando a condições operacionais mais complexas. Deste modo, surgem alternativas como a extração, a biodessulfurização, a adsorção e a oxidação.<sup>37</sup> Assim, a otimização dos métodos de oxidação de sulfuretos a sulfóxidos tem tido grandes desenvolvimentos de modo a aumentar a eficiência dos catalisadores e evitar o aparecimento de subprodutos.<sup>38</sup> Esta reação pode ser levada a cabo com oxidantes muito fortes, como o ácido nítrico ou permanganato de potássio. No entanto, estes agentes não permitem o seguimento da “química verde” e, portanto, outros oxidantes têm vindo a ser estudados.<sup>39, 40</sup> Assim, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem tido uma grande aplicabilidade como oxidante, devido às vantagens que apresenta, tais como, baixo custo, fácil manuseamento e elevada percentagem de oxigénio disponível.<sup>38</sup>

Na Figura 1.3 é apresentado o esquema de reação de oxidação de sulfuretos a sulfóxidos na presença de um catalisador e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante.

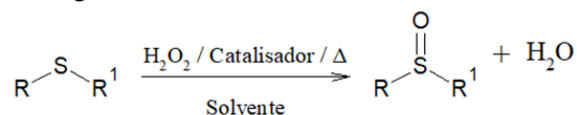


Figura 1.3 - Reação de oxidação de sulfuretos a sulfóxidos na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (adaptado da referência 39).

Foi possível obter valores de rendimento e seletividade bastante promissores, perto de 90% ao fim de poucos minutos de reação, nas reações de oxidação de sulfuretos a sulfóxidos, como é o caso do exemplo apresentado na Figura 1.4. O catalisador  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  foi estudado na presença do agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  em reações de oxidação de vários sulfuretos com diferentes grupos funcionais, tais como, alcenos, álcoois, ésteres e aldeídos, para além da oxidação de dissulfuretos. Na oxidação dos dissulfuretos apenas se obteve um produto, os respetivos sulfóxidos, sem a formação de dissulfóxidos ou sulfonas.<sup>40</sup>

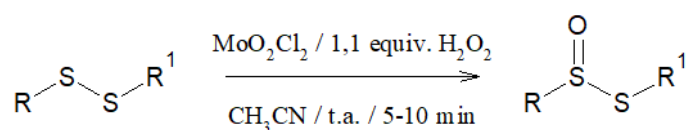


Figura 1.4 - Oxidação catalítica de dissulfuretos com o catalisador  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{R}, \text{R}^1 = \text{t-Bu}, \text{Ph}$ ) (adaptado da referência 40).

Foi também obtida uma conversão de 80% para o difenil sulfóxido ao fim de 24 h de reação utilizando  $\text{Br}_2$  como catalisador e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. A reação encontra-se apresentada na Figura 1.5.<sup>39, 41</sup>

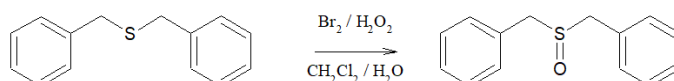


Figura 1.5 - Sulfoxidação catalítica por meio da recombinação de peróxido-halogenio ( $\text{Br}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ ) (adaptado das referências 39, 41).

No entanto muitos estudos ainda têm que ser desenvolvidos uma vez que ainda não se atingiram as condições reacionais ideais para a realização deste tipo de reações.

## 1.2.4 Estudos de fotocatalise oxidativa

Outra estratégia de oxidação de álcoois aromáticos a aldeídos é a fotocatalise heterogênea sob luz solar e radiação UV-vis. Esta estratégia deu origem a reações rápidas com condições suaves e sem o recurso de substâncias químicas adicionais. Nomeadamente a produção fotocatalítica de vanilina e isoeugenol foi estudada na presença de  $\text{TiO}_2$  como catalisador, utilizando ar ou oxigênio como oxidante. Deste estudo, foi possível obter valores de conversão de 94 e 40%, respetivamente para o isoeugenol e vanilina, na presença de oxigênio ao fim de 30 min.<sup>42, 43</sup>

As reações de oxidação-redução fotocatalíticas têm também suscitado atenção devido às suas condições experimentais mais suaves, pouco dispendiosas e com fontes de radiação disponíveis. Estas reações apresentam uma vasta aplicabilidade em processos sustentáveis sem radicais livres como intermediários, em remoção de poluentes, células solares e redução de dióxido de carbono. Contudo, o desenvolvimento de métodos fotoquímicos altamente seletivos ainda é um desafio para a síntese em química orgânica.<sup>44</sup>

Entre os fotocatalisadores mais usados, o  $\text{TiO}_2$  é um semicondutor com uma banda de energia intrínseca larga, de cerca de 3,2 eV e rápida recombinação de pares  $e^-h^+$ . Estas propriedades condicionam a sua utilização sob radiação visível ou solar, no entanto, têm vindo a ser adotadas algumas modificações para se observar atividade catalítica de  $\text{TiO}_2$  com a radiação visível.<sup>44</sup>

A síntese de compósitos de metais nobres com  $\text{TiO}_2$  tem-se tornado importante no campo da fotocatalise. Testes de oxidação fotocatalítica foram propostos por Liang após síntese do compósito  $\text{Ag/TiO}_2$ , tendo este sido submetido a radiação visível e UV-vis, no âmbito do estudo da oxidação da rodamina B, tendo sido obtidos resultados promissores.<sup>44</sup>

Também Hosseini descreve o  $\text{TiO}_2$  como um fotocatalisador muito benéfico, uma vez que apresenta uma elevada eficácia, disponibilidade, não toxicidade, elevada estabilidade química e um potencial adequado para reações de oxidação-redução.<sup>45</sup>

Reações seletivas de foto-oxidação, de álcoois primários aromáticos aos respetivos aldeídos são também transformações proeminentes em síntese química, o que se deve ao facto de os grupos carbonilo serem resultado da primeira etapa de foto-oxidação de compostos orgânicos.<sup>45</sup>

A foto-oxidação do álcool benzílico foi conseguida com elevada conversão e seletividade, ao borbulhar  $\text{O}_2$ , com radiação UV-vis e LED azul, por Higashimoto. A aplicação de díodos emissores de radiação visível (LEDs) tem tido um maior desenvolvimento nos últimos tempos, uma vez que, se trata de uma fonte de radiação de baixo custo, facilmente disponível e que não requer uma elevada tensão de eletricidade nem estabilidade de potência durante um longo período de tempo. Também a fotoredução de compostos nitroaromáticos foi estudada por Zand, mostrando que o fotocatalisador  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  pode ser ativado com uma intensidade elevada de radiação LED azul.<sup>45</sup>

O  $\text{TiO}_2$  apresenta outras aplicações, nomeadamente, na degradação de pigmentos. Um estudo descrito na literatura descreve a utilização de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na fase *anatase* com carbono ativado em solução aquosa com radiação UV-vis. Encontra-se também descrito, a utilização de nanocompósitos de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ou com óxido de grafeno e  $\text{TiO}_2$  dopado com Fe e N na degradação de índigo com radiação solar.<sup>46</sup>

Outros nanocatalisadores foram também preparados e estudados em reações de foto-oxidação, como por exemplo  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Sn}$  e  $\text{ZnO}$ . Vários catalisadores foram suportados em nanopartículas de  $\text{CdS}$ , tendo estas sido sintetizadas e estudadas com aplicação na degradação de azul de metileno. Alguns

destes nanocatalisadores, em particular o Ni/CdS, MoS<sub>2</sub>/CdS e Ag/CdS, foram estudados e verificou-se a sua utilidade na área da eletrônica e fotônica, nomeadamente, em células solares e filmes finos de transístores.<sup>46</sup>

O fotocatalisador WO<sub>3</sub> apresenta uma elevada área superficial e cristalinidade, sendo também bastante promissor na fotodecomposição de acetona, etanol, formaldeído e amónia, mas também na decomposição do NO<sub>2</sub>, exibindo uma elevada seletividade. Ao ser ainda estudado na remoção de ibuprofeno em amostras de água através da utilização de radiação vis, o material WO<sub>3</sub> apresentou também um desempenho muito promissor.<sup>46</sup>

Com nanomateriais de Sn encontram-se também descritos na literatura vários trabalhos. Um exemplo é a utilização do nanocompósito de óxido de grafeno reduzido/SnO<sub>2</sub><sup>47</sup> tendo sido estudado na fotodegradação do azul de metileno com recurso à radiação ultravioleta-visível (UV-vis). Um outro exemplo descrito na literatura é o de um nanocompósito, que combina nanotubos de TiO<sub>2</sub> e Sn (SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>), em que foi estudada a fotodegradação do NO com radiação na zona do visível. Ambos os materiais descritos nestes trabalhos demonstraram um desempenho catalítico muito promissor.<sup>48</sup> A foto-oxidação catalítica do álcool benzílico a benzaldeído foi também testada usando um catalisador de CdS@SnO<sub>2</sub> com radiação vis, tendo sido obtido o produto pretendido com uma elevada seletividade.<sup>49</sup>

Nanopartículas de ZnO foram também estudadas na degradação do azul de metileno obtendo-se 91% de degradação ao fim de 85 min de tempo de irradiação.<sup>46</sup> Os materiais ZnO/SiO<sub>2</sub> e Sb/ZnO foram utilizados na fotodecomposição de etanol, acetona, formaldeído, metanol e amónia em diferentes concentrações e temperaturas, tendo sido obtidos valores de seletividade promissores.<sup>46</sup> Os valores de degradação obtidos foram de 40% com o material ZnO/SiO<sub>2</sub><sup>50</sup> e de 100% com Sb/ZnO.<sup>51</sup>

Nanotubos de titanato (TNT) têm também vindo a ser amplamente estudados, tendo sido obtidos diferentes resultados em relação à sua atividade fotocatalítica, sendo possível encontrar na literatura vários métodos de síntese dos TNT. Por exemplo, Yu e seus colaboradores sintetizaram estas nanopartículas com recurso ao método hidrotérmico, verificando que antes de serem calcinadas, não possuíam atividade fotocatalítica quando usadas na reação de oxidação de acetona. No entanto, Nakahira e Xiao demonstraram que os TNT possuíam uma elevada atividade na degradação do formaldeído com radiação UV-vis. Estas diferenças observadas podem justificar-se pelas diferentes condições de síntese dos materiais e do precursor utilizado na síntese dos nanomateriais (amorfo TiO<sub>2</sub>, fase *anatase*, *rutile* e uma mistura de ambas).<sup>52</sup>

Apesar de recentes e significativos desenvolvimentos na síntese de fotocatalisadores nanoestruturados ativos, ainda se procuram desenvolver novos materiais que possam oferecer uma maior atividade e estabilidade em diversos processos fotocatalíticos.<sup>53</sup>

### 1.3 Redução catalítica de compostos de nitroílo

A formação de óxidos de azoto (NO) é derivada da combinação de N<sub>2</sub> do ar com O<sub>2</sub>, pela combustão a elevada temperatura. Sendo estes óxidos um subproduto indesejado, a legislação existente obriga à sua remoção na maioria das sociedades desenvolvidas.<sup>54</sup>

O método de redução catalítica de compostos de nitroílo é uma reação fundamental por dois motivos. Por um lado, é considerado o processo mais usado na remoção de compostos nitro do meio ambiente. Por outro lado, a hidrogenação de compostos nitro aromáticos é reconhecida como a mais eficaz para produzir as respetivas aminas aromáticas.<sup>55</sup>

Esta reação foi realizada anteriormente, recorrendo a um agente redutor, tal como, H<sub>2</sub>, silanos, boranos, sais de amónia, ácido fórmico, hidrazina e boro-hidretos, na presença de um catalisador metálico. Contudo, estas reações exigem geralmente uma elevada razão estequiométrica entre o

catalisador e o agente redutor, sendo pouco econômica, ou uma elevada quantidade de catalisador metálico, encontrando-se em excesso. Para além disto, verifica-se também a formação de produtos indesejados e, conseqüentemente, a falta de seletividade por parte destas reações.<sup>56</sup> A seletividade das reações de reduções catalítica pode ser afetada por diferentes fatores, nomeadamente, a natureza do catalisador, as condições de reação e a utilização de aditivos.<sup>55</sup>

Com o objetivo de ultrapassar as dificuldades descritas, têm sido usados catalisadores de metais nobres, nomeadamente, Pt, Pd, Au e Ru. Mais recentemente, catalisadores baseados em nanopartículas de Fe, Ag, Ni e Cu têm sido experimentados e a seletividade para os produtos pretendidos tem sido melhorada com sucesso. Na Figura 1.6 é apresentada a reação de redução de compostos de nitroílo na presença de catalisador, agente redutor e solvente.<sup>56</sup>

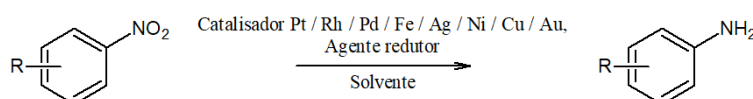


Figura 1.6 - Redução de compostos de nitroílo (adaptado da referência 52).

As aminas obtidas a partir da redução dos respectivos nitroílos constituem uma importante classe de compostos.<sup>56</sup> Atualmente representam um papel importante como intermediários nas indústrias de tintas e pigmentos, agroquímica e herbicidas, farmacêutica, da borracha e dos têxteis.<sup>55</sup>

A redução de grupos nitro com recurso a diferentes catalisadores já demonstrou ser benéfica, uma vez que, não requer a utilização de solventes orgânicos nem um elevado consumo de energia, sendo possível realizá-la em meio aquoso.<sup>55, 57</sup>

Um exemplo de um catalisador descrito e, que foi usado neste tipo de redução é o de compostos de Fe, como é o caso de nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>55</sup> Este material, ao ser usado como catalisador, permitiu a obtenção de valores de conversão e seletividade na ordem dos 90% ao fim de 17-24 h de reação.<sup>58</sup>

A redução de compostos nitro foi também estudada em fotocatalise recorrendo-se à utilização do material  $\text{TiO}_2$ , tendo sido obtidas conversões de aproximadamente 70% dos substratos *p*-nitrotolueno, *m*-nitrotolueno e *o*-nitrotolueno, às respetivas aminas recorrendo a radiação UV-vis, ao fim de 6 h de reação.<sup>59</sup>

Compósitos de  $\text{MoS}_2$  foram também estudados em reações de redução de compostos de nitroílo. Qiao estudou a deposição de metais nobres como Au, Ag, Pd e Pt em nanofolhas de  $\text{MoS}_2$  recorrendo a um processo de redução fotoquímico de um só passo. Os novos materiais sintetizados foram usados como catalisadores e os resultados catalíticos obtidos demonstram que todos os nanomateriais de  $\text{MoS}_2$  preparados e modificados foram eficazes na redução do *p*-nitrofenol ao *p*-aminofenol usando o  $\text{NaBH}_4$  como agente redutor.<sup>60</sup>

Também Nethravathi sintetizou nanofolhas de  $\text{MoS}_2$ , neste caso dopadas com Co para posterior utilização na redução catalítica dos compostos de nitroílo *p*-nitrofenol, *p*-nitroanilina e nitrobenzeno. O catalisador sintetizado demonstrou ser fácil de separar da mistura reacional, possibilitando uma reutilização eficaz. Foi também verificado, que quanto maior a percentagem de Co no nanomaterial, mais rapidamente ocorreu a redução dos compostos nitro estudados. O *p*-nitrofenol foi reduzido à respetiva amina ao fim de 7h de reação, com o nanomaterial que continha 4,7% de Co nas nanofolhas de  $\text{MoS}_2$ .<sup>61</sup>

A preparação de um óxido de grafeno reduzido com  $\text{MoS}_2$  ( $\text{MoS}_2$ -rGO) com diferentes composições foi estudado por Jeffery e seus colaboradores, tendo sido observada a eficácia fotocatalítica destes materiais híbridos na degradação de pigmentos e redução catalítica de compostos nitro com recurso ao  $\text{NaBH}_4$ , como agente redutor. Foram obtidas as respetivas aminas dos vários compostos de nitroílo



estudados (*o*-, *m*-, *p*-nitrofenol, nitrobenzeno e *p*-dinitrobenzeno) ao fim de 5 a 12 min de reação, tendo sido usados os solventes metanol e água nas diferentes reações.<sup>62</sup>

Zhang sintetizou um catalisador de oxigênio ancorado em MoS<sub>2</sub> (O-MoS<sub>2</sub>). A sua eficácia na redução de nitroílos às correspondentes arilaminas foi também conseguida recorrendo à hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) como agente redutor, tendo sido obtidos valores de conversão e seletividade de 99% ao fim de 1h e 1h30 min de reação.<sup>63</sup>

## 1.4 Materiais nanoestruturados

Ao longo dos últimos anos, o interesse por materiais nanoestruturados tem vindo a aumentar em diversas áreas, nomeadamente em catálise, devido às propriedades que estes apresentam. Estas propriedades são obtidas principalmente devido à forma, ao tamanho e à estrutura dos materiais, obtidos consoante o seu processo de síntese utilizado.<sup>64</sup>

Nanoestruturas tubulares têm demonstrado ser importantes no desenvolvimento da nanotecnologia. Nos últimos tempos, a atenção para estes materiais tem vindo a aumentar, mais particularmente as nanoestruturas de titanato (TNS),<sup>65</sup> sendo o titânio o nono elemento mais abundante do planeta.<sup>66</sup>

As TNS podem apresentar formas distintas, tais como, nanotubos, nanofolhas e nanofibras.<sup>67</sup> As diferentes formas são obtidas devido à combinação condições experimentais com as propriedades das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e das camadas de titanato.<sup>65,68</sup>

Geralmente, os nanotubos de titanato (TNT) apresentam cerca de 2,5 nm de diâmetro interno e 5 nm de diâmetro externo. As paredes destes materiais têm uma estrutura de multicamadas característica que consiste numa ponta/canto de um octaedro de TiO<sub>6</sub>, dando origem a formas de *zig-zag* com iões de sódio entre as camadas do óxido de titânio. Os iões Na<sup>+</sup> podem sofrer trocas, originando ajustes na distância entre as camadas, sendo estes rearranjos dependentes das dimensões das espécies inseridas.<sup>65</sup> Na Figura 1.7 são apresentadas as diferentes estruturas do material TiO<sub>2</sub> consoante a sua fase cristalina.

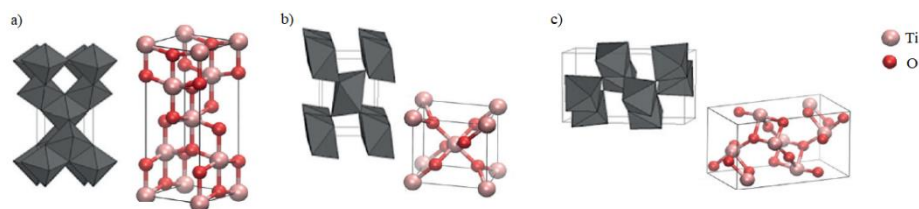


Figura 1.7 - Estruturas cristalinas de TiO<sub>2</sub> a) *Anatase*; b) *Rutile*; c) *Brookite* (adaptado da referência 69).

A combinação das propriedades convencionais das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, com as dos titanatos lamelares, confere às TNS uma vasta aplicabilidade em fotocatalise, em células solares sensibilizadas com corante, em dispositivos transparentes óticos e em sensores de gás ou humidade.<sup>65</sup>

Recentemente, os TNT têm vindo a ser estudados na indústria dos polímeros, uma vez que, ajudam a retardar a propagação da chama devido às suas propriedades estruturais, à sua elevada área específica, forte capacidade de adsorção e às suas propriedades térmicas.<sup>70</sup>

A maior parte das aplicações catalíticas destes materiais tem sido realizada recorrendo à foto-oxidação, nomeadamente, para o controlo da poluição do ar e da água. No geral, os estudos comprovam que a atividade fotocatalítica do TiO<sub>2</sub> é influenciada pela forma cristalina apresentada, por exemplo, a forma *anatase* geralmente exibe uma atividade catalítica superior à obtida quando é usada a forma *rutile*.<sup>12</sup>

O  $\text{TiO}_2$  tem também sido usado como suporte de catalisadores para posteriormente ser usado no processamento de combustíveis devido à sua distribuição e superfície porosa em forma de tubo, elevada estabilidade térmica e mecânica. Tem também sido demonstrado que o material  $\text{TiO}_2$  pode favorecer o desempenho de um catalisador, permitindo a sua aplicação em vários tipos de reações catalíticas, tais como, a eliminação de hidrogénio ou enxofre e na decomposição térmica, etc.<sup>13</sup>

No entanto, este tipo de material ainda apresenta algumas limitações, tais como, baixa eficiência e a habilidade de adsorção. Assim, alguns estudos têm sido dirigidos para a utilização do  $\text{TiO}_2$  como material de suporte. Por exemplo, a oxidação catalítica de álcoois com oxigénio molecular em fase líquida foi obtida com uma elevada atividade, seletividade e resistência à desativação, recorrendo-se a um catalisador de ouro suportado em  $\text{TiO}_2$ .<sup>13</sup>

Também Co, Ni, Pd, Cu, V, Mo, Mn e Sn foram suportados em  $\text{TiO}_2$  com o objetivo melhorar a *performance* catalítica.<sup>13</sup>

#### 1.4.1.1 Compostos de cobalto

Alguns catalisadores sólidos de cobalto encontram-se descritos como materiais que apresentam elevada atividade catalítica, como é o caso do óxido de cobalto (II) e (III).<sup>25</sup>

Um caso descrito na literatura apresenta o desenvolvimento de um composto híbrido com Co, tendo possibilitado a obtenção de resultados de conversão e seletividade perto de 90% na oxidação do álcool benzílico a benzaldeído utilizando oxigénio molecular como oxidante.<sup>25, 71</sup> Um outro trabalho reporta nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  suportadas em carvão ativado, neste caso foi obtida 100% de conversão dos álcoois estudados aos respetivos aldeídos ao fim de 3 h de reação e 87% de seletividade para o produto pretendido.<sup>25, 72</sup>

De modo semelhante, foi sintetizado um catalisador de cobalto disperso em grafeno dopado com azoto. Este material demonstrou ter elevada eficiência e estabilidade na oxidação seletiva de álcoois, como por exemplo, álcool benzílico, 4-cloro-benzílico, 4-metil-benzílico, 4-metoxi-benzílico, 4-hidroxibenzílico, feniletílico e 2-metil-heptanol. Os resultados foram promissores, tendo sido obtidos valores de conversão para o benzaldeído entre 85-90%. No entanto, o mesmo material de Co não dopado com azoto, apenas permitiu obter resultados de conversão entre os 18 e os 23% para o produto pretendido.<sup>73</sup>

##### 1.4.1.1.1 Vitamina B12

Também designada por cobalamina, a vitamina B12 (Figura 1.8) foi isolada pela primeira vez em 1948. Desde então, tem sido reconhecida como um cofator para enzimas que catalisam processos como a isomerização e a transferência do grupo metilo.<sup>74</sup>

A possibilidade deste composto apresentar atividade catalítica em reações termodinamicamente desafiantes tem vindo a atrair atenção no âmbito do desenvolvimento de novas transformações catalíticas. Apesar de terem sido sintetizados catalisadores enzimáticos, estes são maioritariamente réplicas dos que ocorrem naturalmente a partir de enzimas. Muitas vezes os resultados obtidos não se apresentam muito promissores devido à baixa estabilidade, seletividade, elevada quantidade de catalisador necessária e toxicidade.<sup>74</sup>

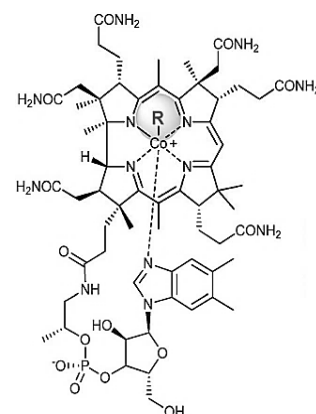


Figura 1.8 – Estrutura molecular da Vitamina B12 (adaptada de 74).

A maioria das reações catalisadas por cobalamina são de redução, no entanto, Giedyk estudou reações de oxidação em que esta é usada como um ligando ativo no estado de oxidação +3 com diferentes catalisadores.<sup>74</sup>

A cobalamina foi também recentemente estudada em reações catalíticas de álcoois como biocatalisador suportado em nanofolhas de óxido de grafeno (GO-vitamina B12), tendo sido obtidos valores de rendimento bastante promissores para os produtos pretendidos. Ao fim de 3 h de reação, obtiveram-se rendimentos entre 71 e 99%, contudo, a temperatura utilizada neste trabalho foi muito elevada, 144 °C<sup>75</sup>. Na Figura 1.9 encontra-se esquematizada a reação de oxidação deste estudo.

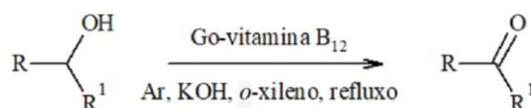


Figura 1.9 – Oxidação de álcoois com o catalisador GO-vitamina B12 (adaptado da referência 75).

Devido ao facto de a cobalamina não afetar o ambiente, ser natural e não tóxica, é um composto considerado promissor como catalisador, sendo ambientalmente amigável. No entanto, a atividade catalítica da vitamina B12, bem como dos seus derivados, pode ser influenciada pelo agente redutor, solvente e luz, sendo necessário um maior desenvolvimento nos estudos com este catalisador.<sup>74</sup>

#### 1.4.1.2 Óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>)

O recente desenvolvimento da síntese de óxidos metálicos de dimensões nano como catalisadores, deve-se às suas propriedades únicas, à elevada área superficial e à estabilidade e eficiência. Um exemplo deste tipo de materiais é o óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), considerado um importante óxido metálico com propriedades catalíticas, eletrónicas, óticas e eletromagnéticas. Esta nanoestrutura tem sido usada em monitores planos, elétrodos de condução transparentes, células solares, sensores de gás e baterias de ião lítio recarregáveis.<sup>34</sup>

O SnO<sub>2</sub> tem também sido utilizado como suporte de catalisadores metálicos, como por exemplo os metais Pt, Pd, Ru e Rh. Estes nanomateriais têm sido usados na combustão de compostos orgânicos voláteis a baixas temperaturas. No entanto, foram também realizados estudos com um novo catalisador, em que o SnO<sub>2</sub> foi dopado com Co e foi usado em reações de oxidação de alcanos. Neste estudo, as reações foram efetuadas com diferentes agentes oxidantes, tendo sido obtidos valores de rendimento entre 15-25%, sendo que os valores mais elevados corresponderam ao uso de TBHP como agente oxidante.<sup>64</sup>

O catalisador SnO<sub>2</sub> foi também aplicado em estudos de oxidação de sulfuretos aos respetivos sulfóxidos. Neste âmbito, Liu e os seus colaboradores estudaram reações com o dibenzotiofeno usando o solvente *n*-octano à temperatura de 60 °C, tendo sido obtido um rendimento de 100% para o sulfóxido pretendido.<sup>37</sup> A atividade deste óxido metálico pode ser fortemente afetada por diferentes fatores, como por exemplo, o metal suportado e a combinação entre ambos, as condições de pré-tratamento e o método de preparação. É de salientar que existe uma forte interação química nestes catalisadores metálicos suportados em SnO<sub>2</sub>, influenciando assim as propriedades do catalisador.<sup>76</sup>

Apesar da sua referida aplicação catalítica, vários estudos indicam que a atividade do SnO<sub>2</sub> como catalisador pode ser limitada em reações de oxidação devido à sua reduzida área superficial. Este problema tem sido ultrapassado suportando o SnO<sub>2</sub> na superfície de outro óxido metálico, aumentando assim, a área superficial ativa. Contudo, tem também sido observado que o suporte pode ter um papel ativo, isto é, a atividade da fase oxidante pode ser melhorada quando a combinação apropriada entre os

dois componentes permite aumentar a densidade de transportadores de carga na superfície. O material suporte pode ser um semicondutor do tipo-*n*, como é o caso do TiO<sub>2</sub>, material barato e de elevada estabilidade. O aperfeiçoamento destas características foi estudado na reação de oxidação de propeno, tendo-se concluindo que a condutividade da amostra SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> depende fortemente da área superficial do dióxido de titânio.<sup>12</sup>

#### 1.4.1.3 Compostos de molibdénio

Na química do molibdénio é possível encontrar diversos estudos em que são usados complexos deste metal. Nesses trabalhos é referido que os óxidos deste metal apresentam características estruturais especiais e únicas.<sup>77, 78</sup>

Este elemento apresenta estados de oxidação desde -2 a +6 e números de coordenação de 4 a 8, apresentando uma elevada versatilidade, diferente estereoquímica nos compostos obtidos e ainda apresenta a possibilidade de formar compostos mono e polinucleares. Anteriormente descrito como “metal pesado”, existem evidências que contrariam tal afirmação, nomeadamente, o facto de se tratar de um metal menos tóxico do que outros elementos, e de ser visto como um substituto, por exemplo, do mercúrio e do tálio.<sup>79</sup>

Complexos de molibdénio são conhecidos como catalisadores eficazes em reações de oxidação de compostos orgânicos, quer utilizando TBHP, como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.<sup>80</sup> Catalisadores de Mo são procurados e usados, principalmente pelas indústrias dos plásticos e do petróleo. Outras aplicações destes compostos incluem ainda a pigmentação, inibição de corrosão, lubrificação e fertilização.<sup>79</sup>

Estes complexos de molibdénio podem ser usados como catalisadores homogéneos em reações de epoxidação, incluindo os complexos de Mo(CO)<sub>6</sub>, MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(octano-1,2-diol)<sub>2</sub>. Em estudos realizados com estes catalisadores, foi efetuada, por exemplo, a epoxidação do ciclo-octeno tendo conduzido à obtenção de valores de conversão entre 83-100% para o respetivo epóxido, com o agente oxidante TBHP à temperatura de 50 °C.<sup>81</sup>

Apesar da atividade catalítica destes complexos de Mo ser considerada elevada, a impossibilidade de serem reciclados tem limitado as suas aplicações. Assim, têm sido realizados vários esforços no sentido da obtenção de catalisadores de molibdénio heterogéneos. Materiais com os complexos heterogeneizados apresentam vantagens, tais como, fácil separação, métodos catalíticos pouco agressivos, forte atividade catalítica e estabilidade química e térmica.<sup>81</sup>

Complexos de Mo(VI) têm suscitado interesse, especialmente devido ao facto de apresentarem elevada atividade e seletividade catalíticas.<sup>78, 81</sup> Foram estudados em reações de oxidação de olefinas materiais de SiO<sub>2</sub> e MCM modificados com MoO<sub>3</sub>, tendo sido obtidos valores de conversão promissores, variando entre 90-100% com seletividades para os produtos pretendidos também da mesma ordem. Outros materiais de TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> foram também sintetizados e modificados com MoO<sub>3</sub>. Contudo, com estes catalisadores não foram obtidos valores de conversão acima de 40% para o epóxido de ciclo-octeno.<sup>81</sup>

O uso de catalisadores contendo complexos ou óxidos de Mo na oxidação de sulfuretos encontra-se também descrito na literatura. Os catalisadores homogéneos estudados para este tipo de reação são geralmente, complexos do tipo Mo(O)<sub>x</sub>(O<sub>2</sub>)<sub>y</sub>(L)<sub>z</sub>, onde L representa um ligando aniónico/neutro com um ou mais átomos dadores. Como por exemplo, o estudo de oxidação do sulfureto de metilfenilo permitiu a obtenção de um rendimento de 98% para a sulfona correspondente, com o catalisador MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>, na presença do agente oxidante TBHP. O mesmo substrato foi estudado com outro complexo de Mo, o catalisador MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, tendo sido conseguida uma seletividade menos elevada para o metilfenil sulfóxido, no entanto, neste caso foi usado o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Os complexos MoO<sub>3</sub> e MoO<sub>2</sub>(S-Binol)(THF)<sub>2</sub> foram usados na oxidação de sulfuretos, tendo sido obtidos os respetivos sulfóxidos e sulfonas com resultados promissores.<sup>82</sup>

No âmbito da oxidação de sulfuretos com catalisadores de Mo foram também realizados estudos nomeadamente com o complexo oxodiperoxo,  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ , utilizando-se água como solvente. Neste estudo, foi obtida uma seletividade elevada, em poucos minutos de reação, com valores de rendimento para os respetivos sulfóxidos superiores a 70%.<sup>83</sup> Também o catalisador peróxido de molibdénio quitosana, PMoCh, foi estudado neste tipo de reações, tendo sido obtido ao fim de aproximadamente 1 h de reação, 97 e 98% de rendimento para o metilfenil sulfóxido com água e metanol como solventes, respetivamente.<sup>84</sup>

Outro material que tem vindo a ser amplamente estudado, devido à sua estrutura em camadas semelhante à do grafeno, é o  $\text{MoS}_2$ . Uma vez que apresenta uma estrutura de nanofolhas, tem sido experimentado ancorar  $\text{MoS}_2$  em polímeros de forma a melhorar as suas propriedades, nomeadamente, a capacidade de retardar a propagação de chama e a supressão de fumo.<sup>70</sup> O nanomaterial  $\text{MoS}_2$  tem também sido amplamente usado em processos de hidrodessulfurização e reações de evolução de hidrogénio.<sup>85</sup>

Encontra-se igualmente descrito que outras estruturas de  $\text{MoS}_2$ , como nanopartículas, nanoesferas ou nanoaglomerados, exibem uma atividade catalítica menor do que quando na forma de nanofolhas.<sup>86</sup> O método hidrotérmico tem sido o processo mais utilizado para a obtenção das diferentes estruturas possíveis deste dissulfureto. É ainda possível obter nanotubos e esferas ocas de  $\text{MoS}_2$  usando molibdato de sódio e tiourea, nanoflores pela reação de molibdato de amónia, ditionito de sódio e tioacetamida como reagentes.<sup>87</sup>

Catalisadores de  $\text{MoS}_2$  com diferentes morfologias foram estudados em reações de hidredeoxigenação com os substratos fenol, 4-metilfenol e 4-metoxifenol. Yang e os seus colaboradores utilizaram o material  $\text{MoS}_2$  na forma sólida e na forma exfoliada, verificando por análise da razão das constantes de primeira ordem, que na forma exfoliada o catalisador apresentou uma atividade catalítica mais elevada.<sup>88</sup>

Também a oxidação do álcool benzílico foi estudada por Gao e os seus colaboradores, recorrendo à utilização de nanopartículas de  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  suportadas em camadas ultrafinas de  $\text{MoS}_2$  através do método hidrotérmico. Neste estudo, foram obtidos valores de rendimento para o benzaldeído na ordem de 90%. Quando estudados em separado, com as nanopartículas de  $\text{MoS}_2$  apenas foi obtido um valor de 17% de conversão e 90% de seletividade para o benzaldeído, enquanto que, para o  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  não foi observada qualquer tipo de reação.<sup>89</sup>

Os melhores catalisadores descritos para a reação de evolução de hidrogénio, têm sido materiais constituídos por metais nobres, como é o caso da Pt, Ru e Ir. No entanto, a escassez destes metais e o seu elevado custo tem contribuído para um aumento da utilização do  $\text{MoS}_2$ , considerando a elevada atividade catalítica e estabilidade eletroquímica apresentadas por estes materiais, especialmente quando em ambientes acídicos.<sup>90</sup>

O uso do  $\text{MoS}_2$  tem também sido descrito noutros tipos de aplicações catalíticas,<sup>91</sup> como por exemplo, pela utilização do material na forma de microflores na hidrogenação do nitrobenzeno, tendo sido obtido 100% de conversão ao fim de 6 h de reação.<sup>92</sup>

A combinação de Pt com nanofolhas de  $\text{MoS}_2$  para a obtenção do catalisador Pt- $\text{MoS}_2$  foi também levada a cabo, tendo sido usado na hidroxigenação do  $\text{CO}_2$ , tendo os autores reportado que foi possível converter todo o substrato em metanol, sem ter ocorrido a formação de ácido fórmico.<sup>93</sup>

Vários compostos de  $\text{MoS}_2$  têm também sido usados em eletrocatalise, encontrando-se descrito que apresentam um desempenho catalítico elevado na reação eletrocatalítica de redução do oxigénio,  $\text{CO}_2$  e vários nitretos.<sup>91</sup>

A atividade catalítica do  $\text{MoS}_2$  pode ainda ser melhorada se for possível reduzir o tamanho das partículas obtidas após a sua síntese. Por outro lado, um fator que não se tem mostrado benéfico tem sido a combinação de outros materiais com as nanofolhas do  $\text{MoS}_2$ , uma vez que, a agregação das partículas tem inibido o desempenho catalítico, resultando num catalisador com atividade mais baixa.<sup>85</sup>

Assim, a preparação de  $\text{MoS}_2$  em camadas tem sido muito importante, uma vez que, as sínteses descritas na literatura ainda apresentam mais do que dois passos reacionais, apresentando-se a investigação neste campo como um desafio.<sup>86</sup>

Neste trabalho, foi utilizado o método hidrotérmico na síntese dos materiais HTNT, HTNT-B12 e HTNT- $\text{MoS}_2$  constituídos por nanotubos de titanato, para além da síntese das partículas de  $\text{MoS}_2$ . Estes materiais foram posteriormente estudados como catalisadores em reações catalíticas de oxidação e redução. Foram ainda realizados ensaios de (foto-)oxidação catalítica do álcool benzílico, com o objetivo de se obter benzaldeído. Foram realizados ensaios catalíticos de oxidação de vários sulfuretos, de forma a obterem-se os respetivos sulfóxidos. De forma a ser possível mostrar a versatilidade dos materiais estudados, foram também realizados os estudos catalíticos da redução de compostos de nitroílo para a obtenção das correspondentes aminas.

No trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação, o principal objetivo foi o de obter processos catalíticos seletivos, bem como otimizar as condições de reação e a utilização de agentes oxidantes que não conduzissem à obtenção de subprodutos.

Neste capítulo encontram-se descritos os procedimentos experimentais usados na síntese dos catalisadores estudados, as técnicas de caracterização e as condições experimentais utilizadas nos ensaios (foto)catalíticos.

Para a preparação da amostra protonada de nanotubos de titanato (HTNT) recorreu-se à síntese prévia de um precursor amorfo de nanotubos de titanato (TNT). Posteriormente, procedeu-se à modificação da amostra HTNT com os materiais  $\text{MoS}_2$  ( $\text{MoS}_2$ -HTNT) e cobalamina (HTNT-B12), permitindo a sua utilização como catalisadores de forma a avaliar a sua eficiência catalítica e a capacidade de serem seletivos para o produto desejado. Para fins comparativos, amostras de  $\text{MoS}_2$  e HTNT foram também usadas nas diferentes reações de catálise realizadas no âmbito deste trabalho.

Os compósitos preparados foram testados na reação de oxidação (foto)catalítica do álcool benzílico, na oxidação de sulfuretos a sulfóxidos e na redução de compostos nitroaromáticos.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de qualidade analítica. Foram utilizados diretamente, não tendo sido utilizado qualquer tratamento ou purificação prévia.

## **2.1 Síntese das nanopartículas**

### **2.1.1 Síntese das nanoestruturas de titanato**

#### **2.1.1.1 Precursor amorfo**

Uma solução de  $\text{TiCl}_3$  (10 wt% em 20-30 wt% HCl) foi diluída na razão 1:2 numa solução de HCl 2 M, preparada previamente (25:50mL). Após agitação, foi adicionada gota-a-gota, lentamente, uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  com concentração 4 M sob agitação vigorosa até completa precipitação de um sólido branco. Esta suspensão foi mantida à temperatura ambiente durante uma noite. Posteriormente, o pó foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada com o objetivo de se removerem os iões  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Cl}^-$  presentes em solução.<sup>95, 96</sup>

#### **2.1.1.2 Nanopartículas de $\text{TiO}_2$**

Para ocorrer cristalização do precursor recorreu-se à síntese hidrotérmica. A suspensão aquosa foi mantida numa autoclave a 200 °C durante 6 h. Procedeu-se à sua centrifugação e lavagem com água destilada. As nanopartículas foram secas para serem posteriormente caracterizadas.<sup>95, 96</sup>

#### **2.1.1.3 Nanopartículas de TNT**

A síntese das nanopartículas de TNT foi realizada com recurso ao método hidrotérmico. Foi realizada numa autoclave mantida a 160 °C durante 24 h, contendo 10 g das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  previamente preparadas em 70 mL de uma solução aquosa 10 M de NaOH. Após o fim da reação, a mistura foi arrefecida à temperatura ambiente lavada várias vezes com água até obtenção de pH = 7 na solução filtrada. Colocou-se a secar o sólido durante uma noite.<sup>95, 96</sup>

#### 2.1.1.4 Amostra protonada (HTNT)

As nanopartículas de TNT obtidas no ponto 2.1.1.3 foram agitadas numa solução aquosa de 0,1 M de  $\text{HNO}_3$  durante 3 h. Após este tempo, procedeu-se a uma filtração e o sólido foi sujeito a lavagens até obtenção do  $\text{pH} = 5$  da solução filtrada. Por fim, as nanopartículas HTNT foram colocadas a secar, obtendo-se a amostra protonada (HTNT).<sup>95, 96</sup>

### 2.1.2 Síntese das partículas $\text{MoS}_2$

Foram dissolvidas 0,53 g de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  em 23 mL de água destilada, mantendo-se em agitação durante 3 h. Adicionaram-se 0,76 g de  $\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$  (tioureia) à mistura, mantendo-se novamente em agitação por mais 2 h. A solução foi transferida para uma autoclave, posteriormente colocada a 220 °C durante 24 h. Após arrefecer à temperatura ambiente, a suspensão foi centrifugada e o sólido foi lavado com água destilada e etanol. Por fim, o pó foi seco a 60 °C durante 12 h.<sup>70</sup>

### 2.1.3 Modificação das nanopartículas de HTNT

#### 2.1.3.1 Incorporação das partículas $\text{MoS}_2$

A síntese da amostra  $\text{MoS}_2$ -HTNT foi realizada com recurso ao método hidrotérmico. Foram dispersas 0,3 g de nanopartículas de HTNT em água destilada durante 2 h em agitação. Após este tempo, a esta mistura foram adicionadas 0,53 g de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dissolvidas em 23 mL de água destilada, tendo-se mantido sob agitação durante 3 h. Posteriormente, foram adicionadas 0,76 g de  $\text{CN}_2\text{H}_4\text{S}$  (tioureia) à mistura, mantendo-se em agitação por mais 2 h. Por fim, a suspensão resultante foi transferida para uma autoclave e mantida a 220 °C durante 24 h. No final da reação, a mistura foi arrefecida à temperatura ambiente e o sólido foi separado por centrifugação e lavado com água destilada e etanol. Posteriormente, a amostra foi seca a 60 °C durante 12 h.<sup>70</sup>

#### 2.1.3.2 Modificação de HTNT com cobalamina (B12)

Foram adicionadas 100 mg de HTNT a uma solução aquosa de cobalamina (150 mL, 150 mg  $\text{L}^{-1}$ ). A mistura foi mantida sob agitação durante 12 h. Posteriormente, a suspensão foi centrifugada e o sólido foi lavado repetidamente com água destilada até remoção total de toda a vitamina B12 não adsorvida. Por fim, colocou-se a amostra a secar em vácuo durante uma noite a 40 °C.<sup>96</sup>

## 2.2 Técnicas de caracterização

Com o intuito de caracterizar os materiais sintetizados, recorreu-se às técnicas Difração de Raio-X de Pó (DRX), Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM), Espectroscopia de UV/Vis e Refletância Difusa de UV/Vis (DRS), Espectroscopia de Infravermelho de Refletância Difusa com Transformada de Fourier (FTIR e DRIFT) e Análise Termogravimétrica.

A técnica de Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa (GC-MS) foi utilizada para analisar as amostras dos ensaios (foto)catalíticos das reações de oxidação e de redução.



### 2.2.1 Difração de raio-X de pós (DRX)

A difração de raio-X de pós é uma técnica não destrutiva utilizada na caracterização de materiais cristalinos. Permite obter informação acerca da estrutura, fase, orientação do cristal e ainda, tamanho de grão, cristalinidade e defeitos no cristal.<sup>97</sup>

Os picos de difração são produzidos por um feixe monocromático de raio-X a ângulos específicos para cada latitude dos planos de uma dada amostra. A interação dos raios incidentes com a amostra é descrita pela Lei de Bragg (Eq. 2.1).<sup>97</sup>

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Onde,  $n=1,2,3, \dots$ ,  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda do raio-X,  $d$  à distância interplanar e,  $\theta$  ao ângulo de difração.<sup>97</sup>

Os difratogramas foram obtidos recorrendo ao difratómetro de raio-X Philips Analytical PW 3050/60 X'Pert PRO, com fonte de radiação a risca  $K\alpha$  de uma ampola de cobre operando a 30 mA e 40 kV. As amostras foram colocadas num suporte de silício com a quantidade necessária de pó. Posteriormente, a aquisição realizou-se num varrimento contínuo de  $2\theta$  entre  $5/10/20^\circ$  e  $70^\circ$ . Quando possível, os difratogramas foram interpretados com recurso às fichas de difração JCPDS e à literatura existente.

### 2.2.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A técnica de SEM tem por base a emissão de um feixe de eletrões com foco num ponto da amostra, varrendo a sua superfície. A imagem é obtida através da interação entre o feixe e a amostra, monitorizada por meio de um detetor que mede as intensidades de diferentes áreas de interação.<sup>98</sup>

A preparação da amostra é importante, no sentido em que, materiais não condutores podem levar à acumulação de carga como resultado dos campos eletrostáticos próximos da superfície. Deste modo, os varrimentos são realizados a amostras condutoras ou revestidas por um material condutor, como ouro ou platina.<sup>98</sup>

A análise de SEM foi realizada no Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa, num microscópio FEG-SEM (*Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*), da marca JEOL, modelo JSM-7001F.

### 2.2.3 Espetroscopia de refletância difusa (DRUV/Vis)

A espectroscopia ótica, também conhecida por refletância difusa, é geralmente utilizada nas regiões UV-vis para a obtenção de informação espectroscópica molecular. A base da técnica consiste na incidência de um feixe de radiação UV-vis monocromático numa dada superfície que reflete a vários ângulos de incidência. Esta radiação permite obter um espectro de refletância vs. comprimento de onda. A análise dos espectros de refletância difusa é realizada recorrendo à equação de Kubelka-Munk (Eq. 2.2), sendo considerada uma metodologia menos complexa.<sup>99</sup>

Exemplo de aplicação da função Kubelka-Munk em Anexo.

$$F_{KM} = \frac{|(1 - R)^2|}{2R} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Com recurso ao espectrofotómetro Shimadzu UV 2600PC e ao programa informático UV Prob 2.24 Shimadzu traçaram-se espectros de amostras sólidas e líquidas. As amostras sólidas foram analisadas por DRUV/Vis na gama de 300-1400 nm, recorrendo a sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>) como padrão. Quanto às amostras líquidas, estas foram analisadas pelo mesmo espectrofotómetro na gama de 200-800 nm em células de quartzo de percurso ótico de 1 cm.

## 2.2.4 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)

GC-MS é uma técnica analítica hifenada que combina a separação cromatográfica gás-líquido com a deteção por espectrometria de massa para identificar diferentes substâncias numa dada amostra. Por um lado, a cromatografia é usada para separar amostras contendo compostos termicamente estáveis e voláteis, enquanto a espectrometria identifica os fragmentos do analito com base na sua razão massa/carga.<sup>77</sup>

Neste trabalho, as amostras no final das reações foram analisadas num cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa (Shimadzu GC-MS QP2100 Plus) equipado com uma coluna capilar Sapiens 5MS da Tecknokroma 30 m x 0,25 mm e 0,25 µm de espessura de filme. O fluxo no interior da coluna foi de 0,92 mL/min com uma razão de *split* igual a 199. O injetor encontrava-se a uma temperatura de 220 °C e a rampa de temperatura do forno da coluna capilar foi a seguinte: temperatura inicial de 60 °C durante 2 min; após este tempo a temperatura subiu a uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min até atingir 110 °C e, em seguida, aqueceu a uma velocidade de 20 °C/min até aos 250 °C, onde se manteve a esta temperatura durante 2 min. Cada análise teve uma duração de 12 min para as amostras correspondentes ao álcool benzílico e 16 min para os sulfuretos.

Para determinar o rendimento e a seletividade, as amostras retiradas ao longo das reações foram injetadas e analisadas quantitativamente no aparelho GC-MS Shimadzu QP2010-PLUS com uma coluna capilar. A aquisição e tratamento de dados foram realizados a partir dos programas GCMS Real Time Analysis e GCMS Postrun Analysis.

As curvas das conversões obtidas foram traçadas com base na relação entre as áreas dos picos dos analitos com a área do padrão interno DBE. Tomando como exemplo a reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e a partir da análise cromatográfica, as concentrações relativas de benzaldeído e de álcool benzílico foram determinadas pelas equações (Eq. 2.3) e (Eq. 2.4):

$$\text{Rend. de benzaldeído (\%)} = \frac{A_{\text{benzaldeído}}}{A_{\text{benzaldeído}} + A_{\text{álcool benzílico}} + \sum A_{\text{outros produtos}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{A_{\text{benzaldeído}}}{A_{\text{benzaldeído}} + \sum A_{\text{outros produtos}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.4})$$

## 2.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho tem como base a excitação vibracional das ligações moleculares por absorção de energia de luz infravermelha. Poderá ser possível identificar os componentes presentes num dado material, através da comparação de espectros, quando o obtido se demonstra semelhante ao de uma biblioteca de espectros, dependendo também da complexidade molecular.<sup>101</sup>

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrômetro Thermo (Nicolet 6700) na gama de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Foram preparadas pastilhas com brometo de potássio (KBr) para análise das amostras de reagentes.

### 2.2.6 Espetroscopia de infravermelho de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFT)

A técnica DRIFT baseia-se na vibração das ligações químicas a frequências características, a níveis de energia definidos quando irradiados com radiação infravermelha. Para que haja sinal num espectro de refletância, é necessário que a variação do momento dipolar da molécula seja diferente de zero para diferentes modos normais de vibração. Uma vez que grupos funcionais presentes nas superfícies dos materiais apresentam frequências específicas de vibração é possível identificar a presença dos mesmos num espectro de infravermelho.<sup>102</sup>

A espectroscopia de refletância difusa é uma espectroscopia localizada à superfície dos materiais em estudo, fornecendo informação química e estrutural para todos os tipos de superfícies sólidas. Esta técnica é especialmente utilizada na análise de materiais fortemente absorventes característicos de sinais fracos e *baselines* pouco definidas.<sup>102</sup>

Os espectros de infravermelho neste modo foram também obtidos por um espectrômetro Thermo (Nicolet 6700) na gama de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras analisadas foram preparadas com brometo de potássio (KBr) como suporte sólido. Esta técnica de espectroscopia de infravermelho foi utilizada para os nanocompósitos sintetizados.

### 2.2.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é utilizada no desenvolvimento de materiais sólidos e líquidos com o objetivo de obter informação da sua estabilidade térmica e composição. São realizadas medidas na perda de massa de uma dada amostra em função da temperatura ou tempo, sob uma atmosfera controlada e previamente definida, respeitando fatores como o fluxo, a rampa de aquecimento e a atmosfera gasosa.<sup>103</sup>

Os estudos foram realizados recorrendo à termobalança Thermogravimetric Analyzer 7, da *Perkin Elmer*, segundo um rampa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde a temperatura ambiente até 350  $^{\circ}\text{C}$  numa atmosfera de azoto com o fluxo 20  $\text{mL}/\text{min}$ . Foi obtido um gráfico de massa (%) vs. temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), em que cada perda de massa registada corresponde a um grupo molecular da amostra estudada, possibilitando a identificação das etapas de decomposição da amostra em estudo.

## 2.3 Ensaios de oxidação catalítica

Foram realizados ensaios catalíticos com os diversos catalisadores preparados com o intuito de perceber qual a ação catalítica de cada um deles em termos de conversão para o produto pretendido e de seletividade. Foram estudadas reações de oxidação com dois substratos distintos, a oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e a de sulfuretos a sulfóxidos, tendo as condições de reação sido as mesmas.

Os testes catalíticos foram efetuados num reator paralelo (Radleys carousel tech) com uma velocidade de agitação de 800 rpm. Em cada ensaio, foram adicionados 2 mL de solvente, 20 mg de catalisador, substrato e oxidante (hidroperóxido de *tert*-butilo, TBHP, 5,5 M em decano). Foram estudadas diferentes razões estequiométricas de substrato:oxidante, tendo sido de 1:1, 1:1,5 e 1:2. Foi

ainda adicionado à mistura, o padrão interno éter dibutílico (DBE), utilizando-se uma quantidade de massa igual ao substrato.

Os estudos catalíticos foram realizados para avaliar a capacidade catalítica da amostra protonada dos nanotubos de titanato modificada com B12 (HTNT-B12) e a mesma modificada com  $\text{MoS}_2$  (HTNT- $\text{MoS}_2$ ). Foram ainda estudadas partículas nanoestruturadas previamente preparadas, incluindo nanofios de titanato dopados com cobalto (CoTNW) e dióxido de titânio após modificação com cobalamina ( $\text{TiO}_2$ -B12).

Com base no desempenho reportado em processos fotocatalíticos de degradação de poluentes, foi ainda utilizada uma amostra de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ . Para estudar a influência de dopagem neste tipo de catalisador, foram ainda avaliadas duas amostras dopadas,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x=3$ ), contendo Co e Mn, dois elementos conhecidos pelas suas propriedades catalíticas.<sup>104</sup>

Nestes ensaios, a adição do oxidante determinou o início da reação. Recolheram-se amostras periodicamente nomeadamente, 10 e 30 min, 1 h, 1h30 min, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h e 24 h. Foi também retirada uma amostra inicial ao tempo 0 min, recolhida para análise antes da adição do oxidante.

Uma vez recolhidas as amostras da fase orgânica, trataram-se as mesmas com uma quantidade catalítica de peróxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) e a adição de 1,5 mL de diclorometano de modo a remover o oxidante presente na mistura. Após o tratamento descrito, procedeu-se à análise das referidas amostras por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS).

Os ensaios catalíticos realizados tiveram como base a otimização das condições de reação. Deste modo, testaram-se diferentes temperaturas reacionais, nomeadamente, 110, 80, 55 °C e temperatura ambiente, utilizando-se como solventes diclorometano, acetonitrilo, tolueno e decano. Foi ainda variada a quantidade de oxidante adicionada à reação, correspondendo a percentagens de 200, 150 e 100% de TBHP às quantidades estequiométricas de substrato:oxidante de 1:2, 1:1,5 e 1:1, respetivamente.

Com o intuito de se perceber a eficácia dos sólidos como catalisadores e a importância da sua atividade catalítica, foi realizado um ensaio sem adição de catalisador.

## 2.4 Ensaios fotocatalíticos de oxidação

Foram realizados ensaios de fotocatalise heterogénea à temperatura ambiente, com radiação UV-vis e visível para foto-oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.

Recorreu-se a reatores diferentes para cada tipo de radiação. Todas as experiências foram realizadas com 100 mL de acetonitrilo, 20 mg de catalisador e 1 mL de substrato por cada 1 L de solvente.

Analogamente aos ensaios descritos anteriormente, foi retirada uma amostra inicial, dando-se o início da reação no momento em que se ligou a lâmpada, tendo sido retiradas amostras a tempos de 10, 30 min, 1h30 min e 2 h. Os fatores temperatura e pH não foram controlados nestes ensaios que duraram 2h.

Foi sempre realizado um ensaio “em branco”, neste caso apenas com luz e sem adição de oxidante ou catalisador.

### 2.4.1 Fotocatálise com radiação visível e UV-vis

O esquema de fotocatálise incluiu uma fonte de radiação, agitação e refrigeração constantes numa camisa de quartzo ligada a uma fonte de alimentação a operar a 350 W com uma lâmpada de xénon-mercúrio.

Nos ensaios com radiação visível, utilizou-se um reator cilíndrico com tampa com duas tubuladuras para retirar as amostras e possibilitar borbulhar ar na solução. Mantida em constante agitação e refrigeração, a solução foi submetida a uma fonte de radiação de 300 W com recurso a uma lâmpada de xénon-mercúrio.

A Figura 2.1 apresenta os esquemas de montagem utilizados nos ensaios fotocatalíticos de oxidação.

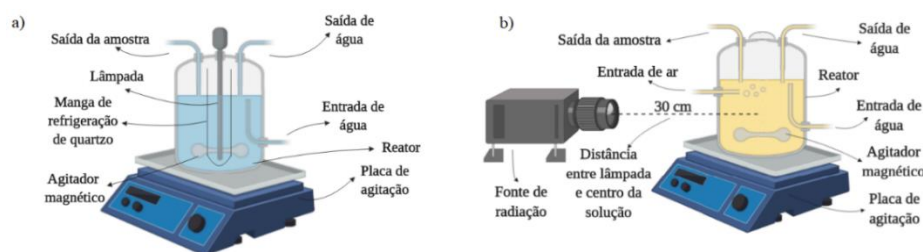


Figura 2.1 - Representação esquemática dos ensaios fotocatalíticos com radiação a) UV-vis e b) visível (cores meramente ilustrativas; a figura não se encontra à escala).

## 2.5 Ensaios de redução catalítica

Os catalisadores sintetizados foram também testados em reações catalíticas de redução de compostos de nitroílo substituídos a aminas (anilinas). Foram testados neste trabalho seis substratos *p*-nitrotolueno, *p*-nitroanisole, cloro-*p*-nitrobenzeno, metil-*p*-nitrobenzoílo, *m*-nitrofenol e *p*-nitrofenol. O agente redutor usado na reação foi o borohidrato de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ).

Estes ensaios de redução foram realizados recorrendo a um espectrofotómetro Shimadzu UV-2600PC equipado com agitador magnético na gama de comprimento de onda de 200-800 nm, utilizando células de quartzo de percurso ótico de 1 cm. O branco utilizado nestes ensaios foi água destilada.

### 2.5.1 Preparação das soluções

Começou-se por preparar as soluções de concentração  $10^{-4}$  M do substrato a reduzir e da amina correspondente que se esperava obter. Colocaram-se 3 mL da solução preparada numa célula de quartzo e registou-se o espectro no intervalo de comprimento de onda entre 200-800 nm.

### 2.5.2 Redução catalítica

Numa reação típica, adicionou-se num balão de fundo redondo uma solução de  $\text{NaBH}_4$  (0,1 M) e 5 mL da solução de substrato a reduzir, previamente preparada. Foi utilizada a concentração de  $10^{-3}$  M para os substratos *p*-nitrotolueno, *p*-nitroanisole e cloro-*p*-nitrobenzeno, e para os substratos *p*-nitrofenol, *m*-nitrofenol e metil-*p*-nitrobenzoílo foi utilizada uma concentração de  $10^{-4}$  M. Manteve-se sob agitação durante 10 min. Posteriormente, transferiram-se 3 mL da mistura para uma célula de

quartzo, que se manteve sob constante agitação e traçou-se um espectro de UV-vis antes do início da reação. Após a adição de 5 mg de catalisador deu-se o início da reação e foram traçados os espectros a cada minuto, de modo a observar a evolução da redução.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas, uma vez que, se torna imprescindível a sua caracterização de modo a analisar a sua estrutura, superfície e propriedades óticas. Deste modo, foram utilizadas as técnicas de difração de raio-X de pós, microscopia eletrônica de varrimento, análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho de refletância difusa com transformada de Fourier e espectroscopia de refletância difusa.

São apresentados neste capítulo os resultados obtidos para a caracterização dos materiais preparados. No entanto, para as amostras contendo estanho ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ), CoTNW e  $\text{TiO}_2$ -B12 não se encontra apresentada a sua caracterização, uma vez que, já tinham sido sintetizados e devidamente caracterizados anteriormente.<sup>96, 104, 105</sup>

### 3.1 Análise estrutural e morfológica

#### 3.1.1 Difração de raio-X de pós (DRX)

Os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX, encontrando-se apresentado na Figura 3.1 o difratograma obtido para as amostras  $\text{TiO}_2$ , TNT, HTNT,  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoS}_2$ -HTNT. As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram usadas na preparação das amostras de TNT e HTNT. Após a obtenção do HTNT, este foi modificado com o material  $\text{MoS}_2$ .

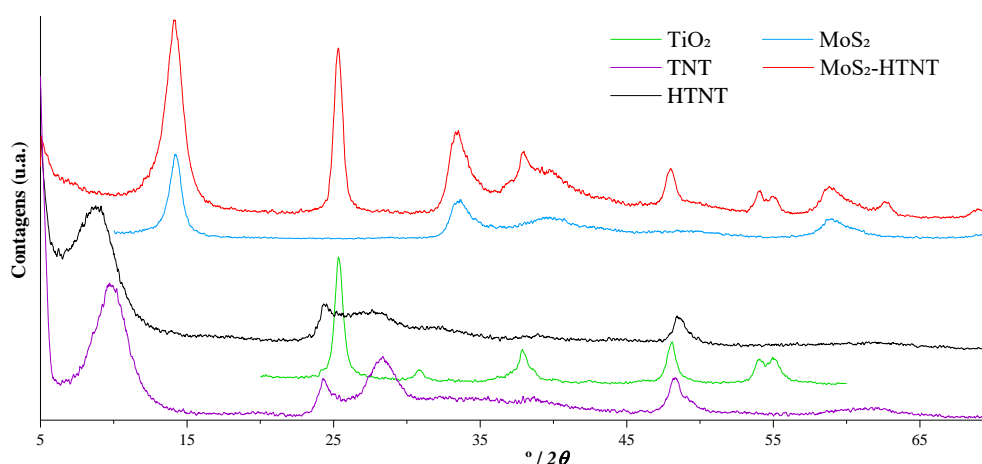


Figura 3.1 - Difratograma de raio-X de pós das amostras de  $\text{TiO}_2$ , TNT, HTNT,  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoS}_2$ -HTNT.

Na Figura 3.1 observa-se que o difratograma das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se encontra de acordo com o descrito na literatura<sup>106</sup> para a fase *anatase* correspondente ao ficheiro JCPDS 21-1272. Pode afirmar-se que se obteve a fase cristalina pretendida devido ao aparecimento de picos de difração a  $25^\circ$  e  $48^\circ$  de  $2\theta$ .<sup>106</sup> Observa-se também o aparecimento de um pequeno pico a  $31^\circ$  de  $2\theta$  que poderá dever-se à fase *rutile* do  $\text{TiO}_2$ .<sup>106</sup>

Na Figura 3.1 são também apresentados os difratogramas de raio-X obtidos para os nanomateriais TNT e HTNT. Analisando o difratograma da amostra TNT observa-se que os picos podem ser identificados como reflexões características das camadas de titanatos. Após tratamento com ácido, ocorreu uma evidente diferença de intensidades entre os picos dos padrões de difração, tendo diminuído

com a troca iônica dos íons  $\text{Na}^+$  por prótons  $\text{H}^+$ . Para a amostra de HTNT, bem como para as amostras contendo titanatos, o pico de difração aproximadamente a  $10^\circ$  de  $2\theta$  encontra-se relacionado com a distância interplanar e os picos a  $24^\circ$ ,  $28^\circ$  e  $48^\circ$  são característicos de nanomateriais de tri-titanato unidimensionais.<sup>107</sup>

Pode verificar-se que o difratograma da amostra de  $\text{MoS}_2$  se encontra de acordo com o descrito na literatura, sendo possível atribuir os picos de difração a  $14^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $40^\circ$  e  $58^\circ$  de  $2\theta$  à estrutura cristalina do  $\text{MoS}_2$  correspondente ao ficheiro JCPDS 73-1508.<sup>60, 70</sup>

Observando o difratograma do material  $\text{MoS}_2$ -HTNT, pode verificar-se que existem diferenças quando este é comparado com os difratogramas obtidos para as amostras HTNT e  $\text{MoS}_2$ . Conclui-se que ocorreu uma modificação no material, contudo, a técnica DRX não foi a adequada para afirmar o sucesso da síntese deste novo nanomaterial, uma vez que, os picos observados no difratograma da amostra  $\text{MoS}_2$ -HTNT, Figura 3.1, coincidem com os picos dos difratogramas das amostras  $\text{MoS}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . No entanto, foi possível indexar os picos de difração  $2\theta = 14^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $40^\circ$  e  $58^\circ$ ,<sup>70</sup> assim pode-se dizer que a amostra HTNT utilizada para a síntese de  $\text{MoS}_2$ -HTNT poderá ter sido revertida a  $\text{TiO}_2$  durante a síntese.

As nanopartículas de HTNT foram também modificadas com cobalamina, obtendo-se a amostra HTNT-B12. Na Figura 3.2 são apresentados os difratogramas de raio-X destes dois sólidos de forma a ser possível comparar os diferentes resultados obtidos.

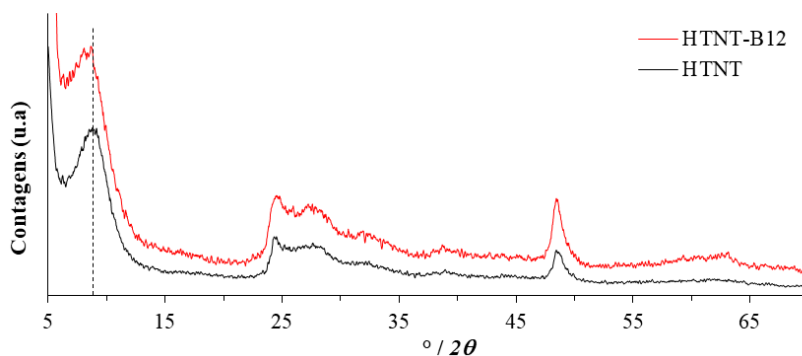


Figura 3.2 - Difratograma de raio-X de pós das amostras HTNT e HTNT-B12.

O padrão de difração de raio-X da amostra HTNT-B12, Figura 3.2, apresenta um ligeiro desvio a  $2\theta = 10^\circ$  quando comparado com o perfil obtido para a amostra HTNT, podendo ser atribuído à intercalação de moléculas de cobalamina entre as camadas de  $\text{TiO}_6$  dos nanotubos de titanatos.<sup>96</sup>

### 3.1.2 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A morfologia das partículas de  $\text{MoS}_2$  foi analisada por SEM para compreender a estrutura superficial e o tamanho das partículas. Na Figura 3.3 é possível observar três imagens do material, com diferentes ampliações.

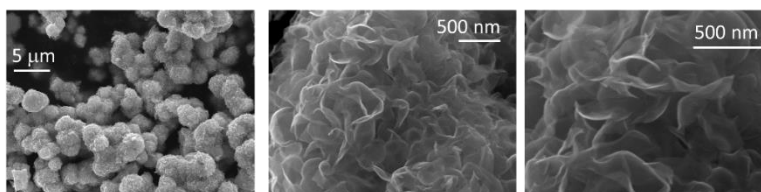


Figura 3.3 - Imagens de SEM das partículas de  $\text{MoS}_2$ .



Estas imagens mostram que as partículas apresentam uma estrutura semelhante à descrita na literatura.<sup>70, 108</sup> As partículas apresentam-se como agregados esféricos compostos por partículas lamelares do tipo folhas empilhadas com um espaçamento na ordem dos nanómetros. Assim é possível concluir que as nanofolhas de  $\text{MoS}_2$  têm um tamanho de alguns microm ( $\mu\text{m}$ ), exibindo um elevado grau de aglomeração.<sup>109</sup>

Esta morfologia tipo “couve-flor”, semelhante a nanopartículas de  $\text{MoO}_2$ , deve-se provavelmente, a duas razões. Em primeiro lugar ao método de síntese usado, método hidrotérmico, e ao facto de serem compostos por Mo no estado de oxidação +4, permitindo que o empacotamento cristalino seja muito semelhante.<sup>109</sup>

Devido a avaria dos aparelhos, as análises TEM e SEM não foram realizadas para os restantes materiais sintetizados (HTNT, HTNT-B12 e  $\text{MoS}_2$ -HTNT).

### 3.1.3 Termogravimetria (TG)

Foi realizada uma análise termogravimétrica às partículas de  $\text{MoS}_2$  para se tentar avaliar a que temperatura seria necessário submeter a amostra de modo a eliminar alguns vestígios da tioureia, que poderiam permanecer na amostra depois da síntese. A presença deste reagente, mesmo que vestigial, poderia contribuir para a redução da eficiência do  $\text{MoS}_2$  nos ensaios de oxidação catalítica do álcool benzílico. Na Figura 3.4 encontra-se apresentado o perfil termogravimétrico obtido.

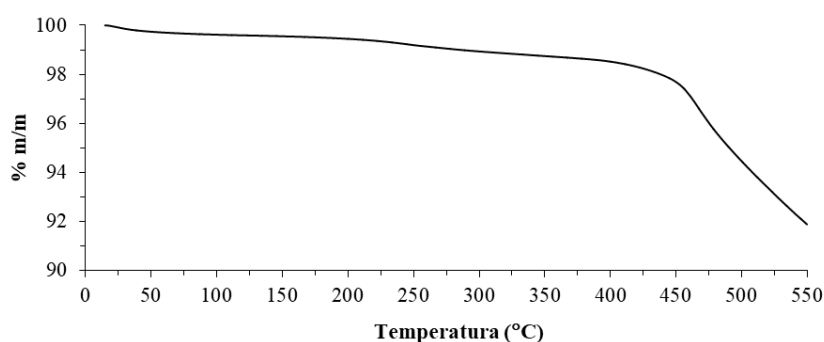


Figura 3.4 - Perfil termogravimétrico da amostra  $\text{MoS}_2$ .

Analisando a Figura 3.4, verifica-se a existência de três patamares de temperatura: 27-250, 250-450 e 450-550 °C. As perdas de massa que ocorreram em cada um destes patamares de temperatura foram respetivamente de 0,7, 1 e 6%, respetivamente. Contudo, estes valores não representam perdas de massa significativas, para se afirmar que ocorre degradação do  $\text{MoS}_2$ . Este resultado indica assim uma boa estabilidade térmica do catalisador, para temperaturas inferiores ou iguais a 550 °C.

De acordo com o descrito literatura, a tioureia sofre decomposição no intervalo de temperatura de 187-246 °C, o que permite afirmar que nas duas primeiras perdas de massa, entre as temperaturas de 27 e 450 °C, ocorre decomposição da tioureia juntamente com uma provável perda de água e etanol, utilizados na síntese do material.<sup>110, 111</sup> Assim, e considerando o objetivo desta análise, determinou-se que uma calcinação do sólido, realizada a 350 °C, seria suficiente para se conseguir eliminar vestígios de tioureia, sem alterar a estrutura do  $\text{MoS}_2$ .

## 3.2 Análise de superfície

### 3.2.1 Espectroscopia (de refletância difusa) de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT e FTIR)

De forma a obter uma caracterização mais completa do tipo de ligações químicas presentes nas amostras preparadas recorreu-se à técnica de DRIFT, para ser possível estudar e identificar o tipo de ligações existentes na superfície dos nanomateriais.

Na Figura 3.5 encontram-se os espectros de refletância difusa obtidos para as amostras MoS<sub>2</sub> antes e após calcinação, dos nanomateriais HTNT, MoS<sub>2</sub>-HTNT e ainda, o da tioureia.

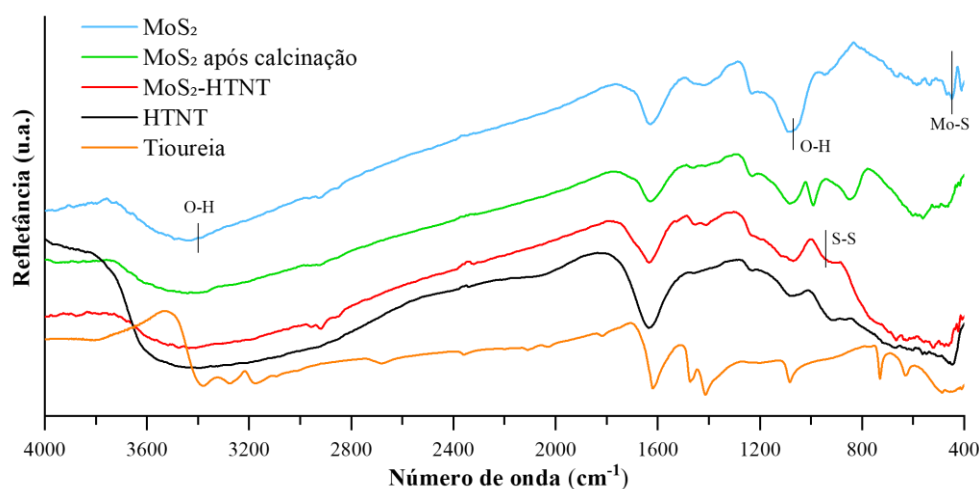


Figura 3.5 - Espectro de DRIFT das amostras de MoS<sub>2</sub> (antes e após calcinação), HTNT e MoS<sub>2</sub>-HTNT e o espectro de FTIR da tioureia.

Ao analisar o espectro obtido para a amostra de MoS<sub>2</sub>, Figura 3.5, identificam-se aos números de onda de aproximadamente 480 e 950 cm<sup>-1</sup> as bandas de absorção correspondentes às vibrações das ligações Mo-S e S-S, respetivamente. A banda de absorção a 1640 cm<sup>-1</sup> corresponde à vibração de estiramento da ligação Mo-O, que poderá ser proveniente da deformação da água com uma pequena contribuição da ligação do molibdénio com a tioureia, usada na síntese do nanomaterial.<sup>108</sup>

Podem ainda ser identificadas vibrações de estiramento do grupo hidroxilo (O-H) a 1090 cm<sup>-1</sup> e a 3400 cm<sup>-1</sup>, possivelmente provenientes de água adsorvida à superfície do material.<sup>108, 94</sup>

Como seria de esperar, no espectro obtido após modificação dos nanotubos de titanato (HTNT) com MoS<sub>2</sub> são evidentes algumas alterações que podem ser atribuídas as bandas correspondentes às vibrações das ligações Mo-S e S-S aos números de onda de 480 e 950 cm<sup>-1</sup>. Assim, pode-se concluir que o material MoS<sub>2</sub> se encontra na superfície do suporte HTNT.

Na Figura 3.6 encontram-se apresentados os espectros de DRIFT das amostras HTNT e HTNT-B12. O espectro de FTIR da cobalamina encontra-se também apresentado para efeitos de comparação.

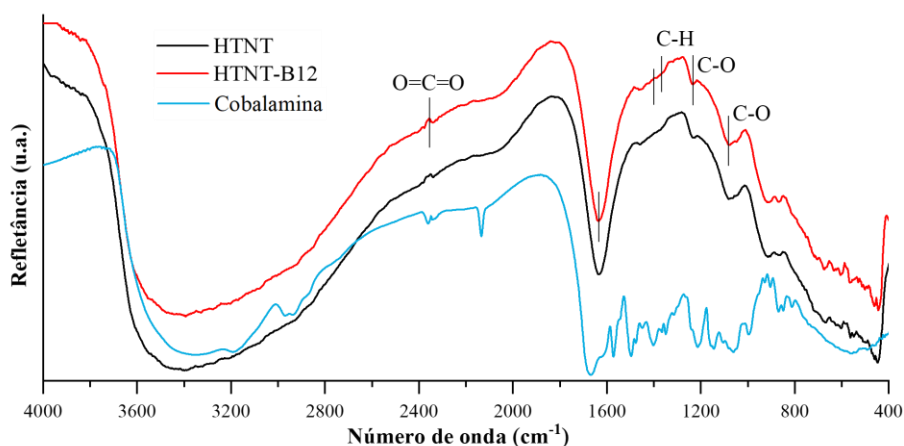


Figura 3.6 - Espectro de FTIR da cobalamina e de DRIFT das amostras HTNT e HTNT-B12.

Analisando a Figura 3.6, verifica-se que as diferenças entre os espectros da amostra HTNT e HTNT-B12 são pouco visíveis. No entanto, de acordo com o descrito na literatura, a presença de B12 na amostra HTNT poderá ser confirmada pelo alargamento do pico que se encontra a  $1360\text{ cm}^{-1}$  e do pico a aproximadamente  $1610\text{ cm}^{-1}$ , ambos os alargamentos são visíveis nos resultados obtidos. São também características da cobalamina, as bandas de vibração que se encontram a  $2370$ ,  $1400$ ,  $1236$  e  $1065\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações das ligações  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C-H}$  e às bandas de estiramento  $\text{C-O}$ , respetivamente.<sup>96</sup> Após a caracterização por DRIFT, pode-se concluir que a cobalamina se encontra suportada no material.

### 3.3 Análise das propriedades óticas

#### 3.3.1 Espectroscopia de refletância difusa (DRS) (radiação UV-vis)

Para complementar a caracterização já apresentada, foi também realizada a análise das propriedades óticas dos materiais sintetizados: HTNT,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$  e HTNT-B12. Estas propriedades foram estudadas através da espectroscopia de refletância difusa (DRS). Os espectros foram registados à temperatura ambiente na região de comprimentos de onda compreendida entre  $300\text{-}1400\text{ nm}$ .

Na Figura 3.7 encontram-se os espectros obtidos dos materiais  $\text{MoS}_2$ , HTNT e  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$ .

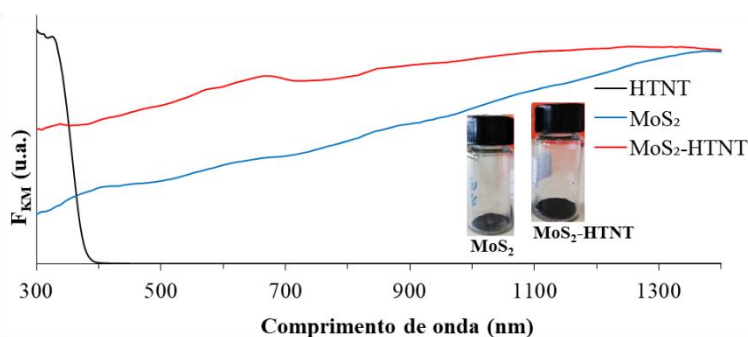


Figura 3.7 - Espectro de absorção das amostras HTNT,  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$  e fotografia dos materiais de Mo sintetizados.

Pela análise da Figura 3.7 é possível observar diferenças entre as amostras HTNT e  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$ , estando de acordo com a cor obtida para os materiais sintetizados. Ambas as amostras  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoS}_2\text{-}$

HTNT apresentam uma cor negra escura, sendo de esperar espectros idênticos com absorção na zona do visível, tal como é observado nos espectros da Figura 3.7.

Na Figura 3.8 encontram-se os espectros de DRS das amostras HTNT, HTNT-B12 e o espectro de UV-vis da cobalamina, de forma a permitir a sua comparação. O espectro obtido para cada um dos materiais foi convertido pela função de Kubelka-Munk, o que permitiu realizar a referida comparação.

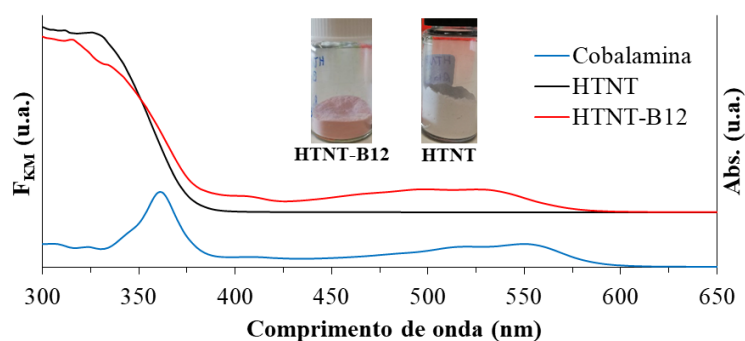


Figura 3.8 - Espectro de absorção da cobalamina e das amostras HTNT e HTNT-B12 e fotografia dos materiais sintetizados.

Pela análise dos espectros das amostras HTNT e HTNT-B12 são observadas algumas diferenças. Verifica-se que os nanomateriais absorvem essencialmente na região ultravioleta ( $< 400$  nm). No caso da amostra HTNT-B12, que apresenta uma cor rosa clara atribuída à cobalamina, observa-se um ligeiro aumento de absorção de luz na região de comprimento de onda de 400-575 nm, que surge devido à transição  $d-d$  do cobalto na cobalamina.

Verifica-se, também, que a amostra de cobalamina apresenta um pico de absorção a cerca de 360 nm. A partir de aproximadamente 400 nm surge um novo aumento de absorção, idêntico ao obtido para o nanomaterial HTNT-B12. Assim, a análise da Figura 3.8 permite concluir que existe cobalamina na amostra HTNT-B12 e que a gama de absorção deste material foi, por isso, alargada para o visível após a referida modificação.

Deste modo, a espectroscopia de refletância difusa, em conjunto com as restantes técnicas de caracterização, permite afirmar o sucesso da síntese do nanomaterial HTNT-B12.

Neste capítulo são apresentados os resultados dos estudos da reação de oxidação (foto)catalítica da conversão do substrato álcool benzílico em benzaldeído.

Considerando as suas propriedades, para este estudo foram usados como catalisadores as amostras HTNT, HTNT-B12, MoS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>-HTNT. Foram também estudadas as partículas nanoestruturadas previamente preparadas de CoTNW, TiO<sub>2</sub>-B12, SnO<sub>2</sub> e Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> e Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.

A utilização de diferentes condições experimentais permitiu realizar um estudo comparativo entre os diferentes tipos de materiais testados.

A reação de oxidação do álcool benzílico pode dar origem a vários produtos, pretendendo-se obter, neste trabalho, o benzaldeído. Contudo, nesta reação pode também formar-se ácido benzoico pela sobreoxidação do benzaldeído que, consequentemente pode reagir com algum substrato que se encontra ainda em solução, originando benzoato de benzilo, como se pode observar na Figura 4.1. Pode ainda existir a formação, em alguns casos, de outros compostos mas em quantidades vestigiais.

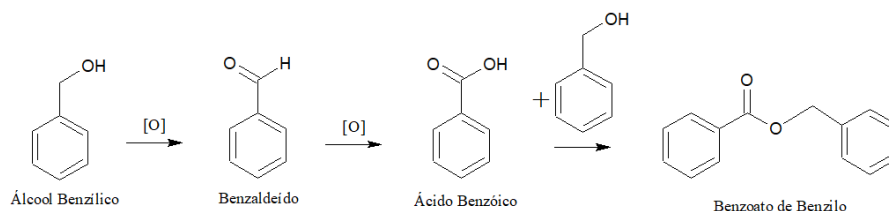


Figura 4.1 - Oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e subsequente sobreoxidação deste a outros produtos.

Neste trabalho foi estudada a influência de vários parâmetros experimentais, sendo por isso possível fazer uma análise sobre o efeito do catalisador, da temperatura, do solvente e da quantidade estequiométrica de substrato:oxidante na reação de (foto)-oxidação do álcool benzílico.

As reações de oxidação do álcool benzílico foram realizadas com 20 mg de catalisador, 2 mL de solvente, 1 mmol de substrato e 1 mmol de padrão, variando a temperatura e a quantidade de oxidante (1, 1,5 ou 2 mmol).

Os valores de rendimento e seletividade apresentados correspondem à formação de benzaldeído obtida ao fim de 24 h de reação para os ensaios catalíticos e, ao fim de 2 h para os ensaios fotocatalíticos.

## 4.1 Ensaios catalíticos

### 4.1.1 Ausência de catalisador

O primeiro ensaio realizado foi uma reação sem a adição de qualquer catalisador, contendo apenas o substrato álcool benzílico, o padrão dibutil éter (DBE), o solvente acetonitrilo (ACN) e o oxidante TBHP. A reação foi realizada a 55 °C, usando a quantidade estequiométrica substrato:oxidante de 1:2. Este ensaio foi efetuado de forma a avaliar se a reação ocorria na ausência de catalisador e para ser posteriormente possível comparar com resultados obtidos recorrendo ao uso dos nanomateriais como catalisadores.

Na Figura 4.2 apresenta-se a cinética da reação de oxidação para o substrato álcool benzílico efetuada na ausência de catalisador.

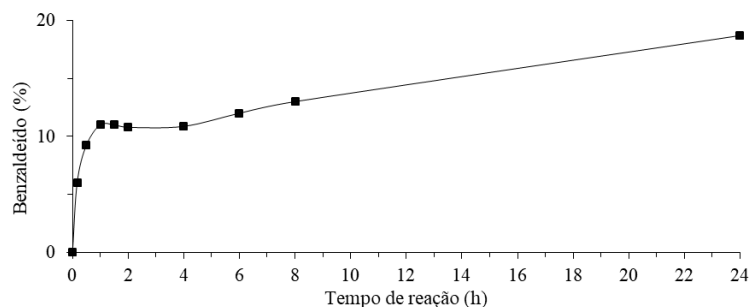


Figura 4.2 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 55 °C sem adição de catalisador.

Pela análise da Figura 4.2, pode-se verificar que a reação não apresenta período de indução e que ao fim de 10 min já existe uma pequena conversão do substrato. No entanto, ao fim de 24 h o rendimento da reação de formação de benzaldeído foi inferior a 20%.

#### 4.1.2 Amostras contendo cobalto

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores de rendimento e seletividade obtidos na oxidação do substrato álcool benzílico para o produto de reação pretendido, o benzaldeído, usando os catalisadores HTNT-B12, TiO<sub>2</sub>-B12, CoTNW e o HTNT. Esta seleção de catalisadores permite comparar os resultados obtidos com diversas amostras, todas contendo Co.

As reações foram realizadas usando três quantidades estequiométricas diferentes de substrato:oxidante (1:2, 1:1,5 e 1:1) e o TBHP foi usado como agente oxidante. Estes estudos foram realizados usando como solvente o ACN à temperatura de 80 °C. Foi ainda usado como solvente o tolueno (Tol), à temperatura de 55 °C e de 80 °C.

Foram também realizados ensaios à temperatura ambiente usando os materiais HTNT-B12 e HTNT, de forma a avaliar a atividade catalítica desta amostra antes de ser modificada. À temperatura de 110 °C foi também testada a amostra HTNT-B12, permitindo ainda estudar o efeito da temperatura na cinética de reação, tendo sido usado como solvente o tolueno.

Tabela 4.1 - Valores de rendimento e seletividade obtidos para a formação de benzaldeído sem a presença de catalisador e com 20 mg dos catalisadores CoTNW, TiO<sub>2</sub>-B12, HTNT e HTNT-B12 nos solventes ACN e Tol.

Linha	Catalisador	Solv.	Oxid. (%)	Temp. (°C)	Rend. (%)	Selet. (%)
1	<b>CoTNW</b>	ACN	200	80	46	70
2	<b>TiO<sub>2</sub>-B12</b>	ACN	200	80	47	100
3			150		61	100
4			100		67	100
5		Tol	200	55	46	100
6			150		35	100
7			100		36	100
8			200		70	100
9	<b>HTNT-B12</b>	ACN	150	80	59	100
10			100		49	95
11			200		22	100
12		Tol	200	110	59	63
13			200	80	28	36
14			150		37	48
15			100		38	51
16			200	55	36	100
17			150		13	17
18			100		18	100
19	<b>HTNT</b>	ACN	200	80	47	87
20			150		51	95
21			100		46	100
22			200		25	100
23		Tol	200	80	24	28
24			150		35	43
25			100		30	40
26			200	55	28	100
27			150		11	100
28			100		19	100
29	-	ACN	200	55	19	100

O catalisador CoTNW apenas foi testado usando o ACN como solvente e com a razão estequiométrica 1:2 de substrato:oxidante.

Ao fim de 24 h de reação obteve-se 46% de rendimento de benzaldeído e uma seletividade de 70%. Uma vez que estes valores foram obtidos em condições de reação consideradas favoráveis à formação de benzaldeído, não se realizaram mais estudos com este material, visto os resultados não terem sido promissores. A cinética da reação de oxidação do álcool benzílico obtida quando o catalisador CoTNW foi usado encontra-se na Figura 4.3.

Analisando a cinética de reação observa-se que a formação de benzaldeído é rápida. No entanto, o rendimento obtido não foi muito elevado, uma vez que a partir das 8h de reação não se observou qualquer aumento da quantidade de benzaldeído. Observa-se também que foi obtido ácido benzoico devido à reação de sobreoxidação descrita na Figura 4.1. O ácido benzoico, produto obtido a partir da reação de sobreoxidação do benzaldeído, foi detetado a partir das 4 h de reação. Por outro lado, ao fim de 24 h de reação ainda existia 35% de álcool benzílico por reagir.

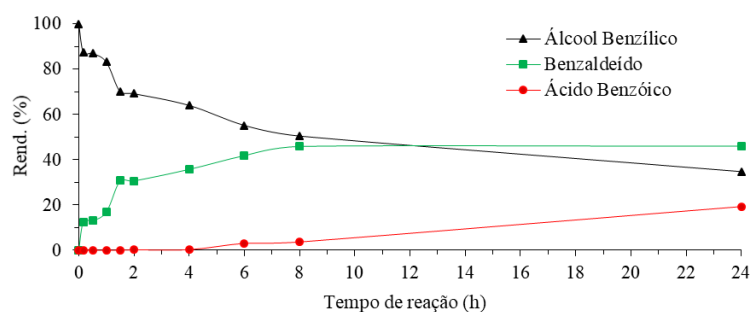


Figura 4.3 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 80 °C com o catalisador CoTNW em ACN com 200% de TBHP.

Tendo em mente o objetivo do trabalho, a obtenção de um catalisador que convertesse o álcool benzílico em benzaldeído, o estudo prosseguiu usando as nanopartículas HTNT-B12. No âmbito da continuação do estudo comparativo, foram também testadas as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ -B12.

O catalisador  $\text{TiO}_2$ -B12 (Linhas 2-7, Tabela 4.1) apresentou valores de rendimento mais elevados quando comparados com os resultados de outros catalisadores. A seletividade para o produto pretendido, benzaldeído, foi de 100% em todas as condições de reação testadas. Pode observar-se que este catalisador apresenta o valor de rendimento mais elevado (67%) para o benzaldeído com o solvente ACN e com a razão estequiométrica 1:1 de substrato:oxidante (Linha 4, Tabela 4.1). Comparando os rendimentos obtidos, para as diferentes razões estequiométricas usadas, pode concluir-se que para o catalisador  $\text{TiO}_2$ -B12, uma quantidade mais elevada de oxidante não favorece a formação do produto desejado.

No caso do catalisador HTNT-B12 (Linhas 8-18, Tabela 4.1), observa-se que o rendimento mais elevado para o benzaldeído foi de 70%, obtido com a utilização do solvente ACN e com a razão estequiométrica de 1:2 à temperatura de 80 °C. Os ensaios realizados com a mesma razão estequiométrica, mas com o solvente Tol às temperaturas de 80 e 55 °C (Linhas 13-18, Tabela 4.1) apresentam uma redução acentuada dos valores de rendimento. Os testes catalíticos realizados à temperatura de 80 °C sofreram um decréscimo muito acentuado da seletividade. À temperatura de 55 °C e com 200 e 100% de TBHP usando Tol como solvente (Linhas 16 e 18, Tabela 4.1), as reações apresentaram 100% de seletividade, mas os valores de rendimento obtidos não foram muito elevados. Com o intuito de melhorar o rendimento e em simultâneo a seletividade, foi realizado um ensaio a 110 °C com Tol e 200% de TBHP (Linha 12, Tabela 4.1). Apesar de se ter obtido um rendimento mais elevado, não se pode considerar que seja uma via a seguir tendo em conta as condições de temperatura e oxidante utilizadas.

O nanomaterial HTNT foi também testado como catalisador (Linhas 19-28, Tabela 4.1), verificando-se uma diminuição da seletividade na obtenção do benzaldeído quando são realizados ensaios à temperatura de 80 °C com o Tol como solvente. Comparando os rendimentos, observa-se que foram obtidos valores mais elevados quando foi usado ACN como solvente. Contudo, estes valores não ultrapassam os 51% (Linha 19, Tabela 4.1). Quanto aos testes catalíticos com o solvente Tol a 55 °C, os valores de seletividade obtidos foram sempre de 100% para qualquer razão álcool benzílico:TBHP utilizada. No entanto, o rendimento conseguido foi consideravelmente baixo, entre 11-28% (Linhas 26-28, Tabela 4.1), o que seria de esperar devido à redução de temperatura. Assim, pode concluir-se que a temperatura tem uma forte influência nesta reação.

Para além das considerações efetuadas anteriormente, resultantes da análise dos resultados que constam na Tabela 4.1, é apresentada em seguida uma análise dos resultados obtidos nas diferentes cinéticas de reação, tendo em conta o estudo do efeito da quantidade de agente oxidante, da temperatura e do solvente.



#### 4.1.2.1 Efeito da quantidade de oxidante

O efeito da razão estequiométrica substrato:oxidante (álcool benzílico:TBHP) pode ser comparativamente analisado para os catalisadores  $\text{TiO}_2$ -B12 e HTNT-B12 em ACN a 80 °C e em Tol a 55 e 80 °C. Na Figura 4.4 são apresentadas as cinéticas de reação obtidas com estes materiais à temperatura de 80 °C.

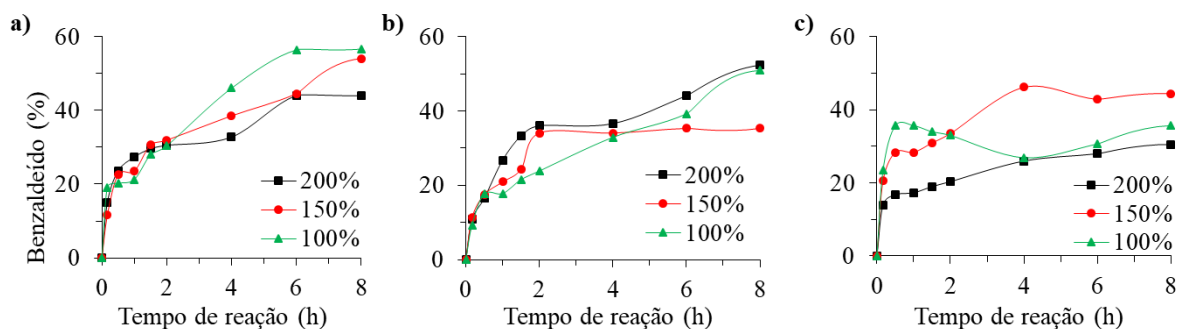


Figura 4.4 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 80 °C utilizando 200, 150 e 100% de TBHP com o catalisador a)  $\text{TiO}_2$ -B12 em ACN, b) HTNT-B12 em ACN, e c) HTNT-B12 em Tol.

Analisando a Figura 4.4 a), observa-se que até às 2 h de reação, todas as cinéticas apresentam um comportamento muito semelhante, sem a existência de um período de indução na reação. A partir deste momento, as velocidades das reações variam, e no caso da quantidade de 200% de TBHP a velocidade de reação é mais lenta, não conduzindo por isso, a um valor tão elevado de rendimento de benzaldeído. Entre as 8 h e as 24 h de reação observa-se pouca variação entre os rendimentos obtidos. Os valores de rendimentos obtidos ao fim de 8 h de reação foram de 44, 54 e 57%, para as quantidades estequiométricas substrato:agente oxidante de 1:2, 1:1,5 e 1:1, respectivamente. Ao fim de 24 h de reação estes valores aumentaram para 47, 61 e 67%, respectivamente.

Estes valores permitem concluir que para o catalisador  $\text{TiO}_2$ -B12, o rendimento de benzaldeído diminui com o aumento da quantidade de agente oxidante TBHP, nas reações de oxidação do álcool benzílico realizadas com ACN como solvente. É possível afirmar que nestas condições de reação, um excesso de quantidade de oxidante em solução não é favorável à formação do produto pretendido.

Na Figura 4.4 b) apresentam-se os resultados do teste catalítico efetuado em ACN para a amostra HTNT-B12 à temperatura de 80 °C. As cinéticas apresentam a mesma velocidade de reação até aos 30 min. No entanto, após este tempo começa a observar-se uma variação consoante a relação estequiométrica de oxidante:TBHP, presente na reação. Como seria de esperar, a partir dos 30 min verifica-se que a reação com a maior razão substrato:oxidante, 1:2, apresenta uma velocidade de reação mais elevada até ao fim do ensaio. Nestas condições, verifica-se um aumento do rendimento de benzaldeído de 52 para 70% entre as 8 h e as 24 h. Do mesmo modo, a cinética da reação com apenas substrato:TBHP, 1:1 apresenta uma velocidade mais lenta até às 4 h de reação do que reações realizadas com 1:1,5 e 1:2 de TBHP. No entanto, a partir desse tempo observa-se um aumento na velocidade da cinética, superando a da reação com a quantidade estequiométrica de 1,5. Contudo, a partir das 8 h, o rendimento sofre uma ligeira diminuição de 2%, obtendo-se 49% de benzaldeído ao fim das 24 h de reação. Esta alteração na cinética deve-se à formação de uma pequena quantidade do subproduto benzoato de benzilo.

O estudo do catalisador HTNT-B12 em ACN a 80 °C mostrou que uma maior quantidade de oxidante utilizada é favorável à conversão de álcool benzílico a benzaldeído, obtendo-se 70% de rendimento ao fim de 24 h de reação. Para os restantes casos, obtiveram-se 59 e 49% de benzaldeído com as razões estequiométricas 1:1,5 e 1:1 de substrato:TBHP, respetivamente (Linhas 9 e 10, Tabela 4.1).

Após a realização do estudo em ACN à temperatura de 80 °C com o catalisador HTNT-B12, foi feito um estudo semelhante usando Tol como solvente à mesma temperatura para se verificar se o solvente influenciaria a reação. As cinéticas obtidas encontram-se apresentadas na Figura 4.4 c). Na generalidade, os valores de rendimento de benzaldeído obtidos não foram muito elevados. Em oposição ao comportamento das cinéticas obtidas e apresentadas na Figura 4.4 a) e Figura 4.4 b). O facto de não existir período de indução é novamente observado, ocorrendo a imediata formação de benzaldeído após a adição do TBHP, independentemente da razão de substrato:oxidante usada.

Pela observação da Figura 4.4 c), observa-se que a cinética de reação quando é usada a razão 1:2 de substrato:oxidante, dá origem à formação de uma menor quantidade de benzaldeído, obtendo-se um valor de rendimento de 31% ao fim de 8 h de reação e de 28% ao fim de 24 h (Linha 13, Tabela 4.1). Este ligeiro decréscimo, e o facto de a cinética não progredir tão rapidamente como as restantes, justifica-se pela formação de outros produtos de oxidação. De facto, a partir de 1h30 min de reação, observa-se a formação de ácido butanóico, e a partir das 2 h de reação ocorre a formação de ácido fórmico, tendo-se mantido a formação destes produtos até às 24 h. Uma vez que a conversão destes subprodutos foi superior quando foi usado 1:2 de substrato:TBHP, a seletividade para o benzaldeído foi consequentemente menor.

É possível afirmar que, com o catalisador HTNT-B12 nas condições de reação com o solvente Tol à temperatura de 80 °C, a razão estequiométrica mais favorável na obtenção de benzaldeído é de 1:1,5 de substrato:TBHP. Pela cinética de reação, obtém-se um rendimento de benzaldeído mais elevado ao fim de 4 h de reação, tendo sido de 46%, valor muito superior em comparação com os obtidos para as restantes cinéticas com menor e maior quantidade de oxidante (27 e 26%, respetivamente). Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 4.1, é possível afirmar que, nos ensaios com o Tol à temperatura de 80 °C com o catalisador HTNT-B12, quanto maior a quantidade de TBHP na reação menor será a seletividade obtida para o benzaldeído ao fim de 24 h.

Em algumas das cinéticas apresentadas no estudo com o solvente Tol e com o material HTNT-B12 à temperatura de 80 °C, observa-se uma redução seguida de um novo aumento do rendimento de benzaldeído, verificando-se com maior destaque na cinética obtida com a razão estequiométrica de 1:1. Este comportamento deve-se à formação de outros produtos da oxidação do álcool benzílico, nomeadamente de ácido octanóico e de ácido fórmico nas reações à temperatura de 80 °C. No caso da reação realizada com 1:1,5 de substrato:TBHP, foram obtidos os mesmos subprodutos, no entanto, o ácido octanóico formou-se apenas a partir das 4 h de reação e o ácido fórmico a partir das 8 h de reação.

Uma vez que os resultados obtidos nos testes catalíticos à temperatura de 80°C em Tol não foram satisfatórios, principalmente os valores de seletividades de benzaldeído, realizaram-se ensaios catalíticos com os mesmos materiais, TiO<sub>2</sub>-B12 e HTNT-B12, em Tol mas a uma temperatura mais baixa, 55 °C. Estes ensaios tiveram como objetivo principal verificar se o Tol tem alguma influência nas seletividades obtidas. Na Figura 4.5 encontram-se apresentadas as cinéticas de reação obtidas neste estudo para os catalisadores TiO<sub>2</sub>-B12 e HTNT-B12 com as quantidades estequiométricas de substrato:oxidante de 1:1, 1:1,5 e 1:2.

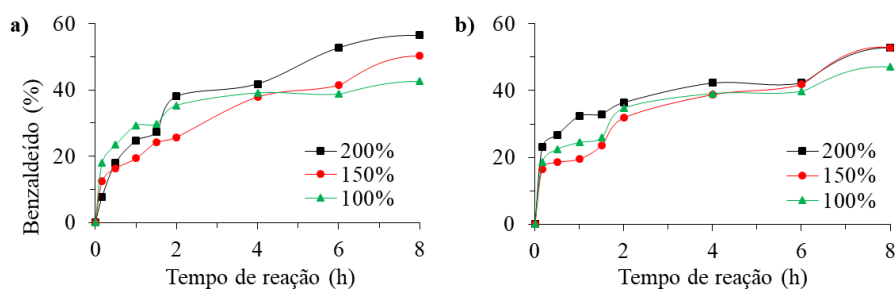


Figura 4.5 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 55 °C utilizando o solvente Tol com as razões estequiométricas de 1:2, 1:1,5 e 1:1 de substrato:TBHP com o catalisador a) TiO<sub>2</sub>-B12, e b) HTNT-B12.

Tal como verificado na Figura 4.5, as cinéticas obtidas para as reações com Tol (Figura 4.5 a) e Figura 4.5 b)) mostram um comportamento semelhante e dependente da quantidade de oxidante presente em solução. Não existe um período de indução para nenhuma das reações, sendo que, a formação de benzaldeído é imediata e aumenta até às 8 h de reação. A partir desse momento, as cinéticas sofrem um declínio até às 24 h, que muito provavelmente se deve à sobreoxidação do benzaldeído. Nestes casos, o rendimento do benzaldeído aumenta com o aumento de agente oxidante.

No estudo realizado com o catalisador TiO<sub>2</sub>-B12, apresentado na Figura 4.5 a), os valores mais elevados de rendimento para o benzaldeído foram de 43, 50 e 57% por ordem crescente de quantidade de oxidante, calculados ao fim de 8 h de reação. Tal como o sucedido com a temperatura de 80 °C, ao fim de 24 h de reação a 55 °C, os valores de rendimento sofreram uma redução, tendo sido de 36, 35 e 46% (Linhas 5-7, Tabela 4.1) de benzaldeído respetivamente.

Na Figura 4.5 b), referente ao estudo do material HTNT-B12, é possível verificar que para a razão 1:2 e 1:1 de substrato:TBHP, ocorre uma redução na velocidade das cinéticas entre as 4 h e as 6 h de reação, mantém-se constante, voltando a aumentar até às 8 h. Ao fim deste tempo de reação obtém-se o valor mais elevado de rendimento para o benzaldeído para as três quantidades de TBHP estudadas, tendo sido de 53% para os ensaios com a razão 1:2 e 1:1,5, e de 47% para o ensaio com a razão 1:1. Pela Tabela 4.1 (Linhas 16-18), verifica-se que entre as 8 h e as 24 h, ocorreu uma redução destes valores de rendimento. No fim da reação, foram obtidos valores de 36, 13 e 18%, respetivamente à quantidade de oxidante usada de 1:2, 1:1,5 e 1:1. É possível que a redução observada a partir das 8 h de reação se deva à formação de outros ácidos. No entanto, tal apenas se verificou por GC-MS, para a reação com a razão de 1:1,5 de substrato:TBHP. Para as reações com as outras quantidades de oxidante, as seletividades para o benzaldeído foram de 100%. Assim, e para melhor se tirar partido destes resultados, as reações com o catalisador HTNT-B12 deverão ser mantidas até às 8 h para testes realizados com o solvente Tol a 55 °C de temperatura. Ainda assim, é possível concluir que a razão de substrato:agente oxidante mais favorável nestas condições é a de 1:1,5, pois apesar de se obter o mesmo rendimento de benzaldeído que se obtém com a razão de 1:2, será mais vantajoso do ponto de vista económico utilizar menor quantidade de reagente.

#### 4.1.2.2 Efeito do catalisador

Fazendo uma comparação entre os materiais estudados nas mesmas condições de reação, pode-se observar que, na grande maioria dos casos, se obteve uma seletividade de benzaldeído de 100%, principalmente para os testes com o catalisador TiO<sub>2</sub>-B12. Para as reações realizadas à temperatura ambiente e com o catalisador HTNT em tolueno à temperatura de 55 °C (Linhas 26-28, Tabela 4.1) foi também obtida uma seletividade de 100%.

Os testes catalíticos em que foi obtido um rendimento mais elevado de benzaldeído foram os realizados com o nanomaterial HTNT-B12, verificando-se um aumento substancial quando comparando com o HTNT, sendo essa diferença mais evidente para os ensaios com a razão 1:2 de substrato:TBHP em ACN (Linhas 8-10 e 19-22, Tabela 4.1).

Contudo, quando se analisam os resultados obtidos à temperatura ambiente, os rendimentos obtidos foram muito próximos para os dois catalisadores, obtendo-se mesmo uma percentagem de benzaldeído superior com o catalisador HTNT, tendo sido obtido 25% (Linha 22, Tabela 4.1). Com o catalisador HTNT-B12, o rendimento obtido, nas mesmas condições de reação, foi de apenas 22% (Linha 11, Tabela 4.1).

#### 4.1.2.3 Efeito da temperatura

Para estudar o efeito da temperatura nas reações de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído com os catalisadores com cobalto foram também utilizadas as temperaturas de 110, 80, 55 °C e ambiente.

O desempenho do catalisador TiO<sub>2</sub>-B12 foi estudado a 55 e 80 °C em ACN e Tol, respetivamente. Seria de esperar um aumento do rendimento de benzaldeído com o aumento da temperatura, no entanto, os resultados obtidos não apresentam esse resultado. A temperatura de 80 °C parece ser mais favorável à formação de benzaldeído quando é utilizada a razão 1:1,5 e a 1:1 de substrato:TBHP. No entanto, quando se utilizou uma quantidade mais elevada de oxidante, o rendimento do benzaldeído foi muito semelhante com ambas as temperaturas estudadas (Linhas 2-7, Tabela 4.1).

Os valores de rendimento obtidos à temperatura ambiente e usando as amostras HTNT e HTNT-B12 foram da ordem dos 25% ao fim de 24 h de reação (Linhas 11 e 22, Tabela 4.1). Este valor é pouco mais elevado do que o valor obtido no ensaio realizado na ausência de catalisador. Assim, pode concluir-se que a temperatura ambiente não é favorável à oxidação do álcool benzílico usando como catalisadores as amostras de nanotubos de titanato.

O material HTNT-B12 foi também avaliado cataliticamente à temperatura de 110 °C, de modo a avaliar a influência da temperatura, e comparar o resultado com os obtidos às temperaturas de 80 e 55 °C. Para as mesmas condições de reação, 1:2 de substrato:TBHP em Tol (Linhas 12, 13 e 16, Tabela 4.1), obteve-se uma seletividade de 100% apenas para o ensaio a 55 °C. No entanto, o rendimento de benzaldeído obtido nessas condições foi de apenas 36%. O aumento de temperatura para 80 °C não trouxe nenhum benefício, em termos de rendimento ou de seletividade, pelo contrário contribuiu para a obtenção de valores mais baixos, tendo-se obtido 28% de rendimento e uma seletividade de 36%. Efetuou-se então um ensaio a 110 °C, uma temperatura próxima do ponto de ebulição do tolueno. Neste ensaio obteve-se um rendimento de benzaldeído superior aos ensaios anteriores (59%) e 63% de seletividade para o benzaldeído. Apesar de nesta reação a conversão do álcool benzílico ter sido praticamente de 100%, uma grande parte desta conversão (37%) deu origem ao subproduto ácido fórmico. Contudo, esta reação ao fim de 2 h apresenta um rendimento de 53% e uma seletividade de 100% para o produto pretendido, o benzaldeído. Pode-se dizer que a reação de oxidação do álcool benzílico com o catalisador HTNT-B12 poderá ser considerada favorável se for realizada durante 2 h. No entanto, o rendimento de 53% não é muito promissor, uma vez que, está a ser utilizada uma temperatura muito elevada (110 °C).

Pela análise da Tabela 4.1, podem-se também tirar conclusões acerca do efeito da temperatura quando é usado o catalisador HTNT. De um modo geral, verifica-se que, nestas condições, este catalisador apresenta um comportamento muito semelhante ao do HTNT-B12. Os ensaios catalíticos em Tol a 80 °C apresentam valores de rendimento superiores de benzaldeído, exceto para o que foi realizado com a razão de 2:1, tal como foi observado com a amostra HTNT-B12. Contudo, e apesar de se obterem

rendimentos inferiores à temperatura de 55 °C, apenas a essa temperatura é possível obter 100% de seletividade para o benzaldeído.

#### 4.1.2.4 Efeito do solvente

Os solventes usados na oxidação catalítica do álcool benzílico com os catalisadores TiO<sub>2</sub>-B12, HTNT-B12 e HTNT, foram o ACN e o Tol, tendo ambos sido estudados à temperatura de 80 °C. A seletividade obtida nos ensaios catalíticos com o Tol foi mais baixa, variou entre 28 e 51% (Linhas 13-15 e 23-25, Tabela 4.1). Com o ACN obteve-se 100% de seletividade, exceto para três reações em que se obtiveram 95% com o catalisador HTNT-B12 (Linha 10, Tabela 4.1), e 87 e 95% com o catalisador HTNT (Linhas 19 e 20, Tabela 4.1). Assim, pode afirmar-se que, a temperaturas mais elevadas, o solvente Tol é mais propício à formação de subprodutos, nomeadamente ácido butanóico. Este ácido formou-se, de um modo geral, ao fim de 1h30 min de reação com o Tol a 80 °C com os catalisadores HTNT e HTNT-B12 (Linhas 13, 15, 23 e 24, Tabela 4.1). Uma vez que a seletividade diminui consideravelmente nos ensaios em Tol, também os rendimentos de benzaldeído sofrem uma redução, podendo concluir-se que o solvente ACN é mais favorável à formação do produto pretendido.

### 4.1.3 Ensaios catalíticos com SnO<sub>2</sub>

Durante este trabalho foi também estudada a possibilidade de se usarem nanopartículas de SnO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> dopado com Co e Mn, como catalisadores da reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.

Na Tabela 4.2 encontram-se os resultados obtidos com os catalisadores SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> e Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. De maneira análoga aos ensaios anteriores, foram testadas as mesmas quantidades estequiométricas de substrato:oxidante (1:2, 1:1,5 e 1:1) com o agente oxidante TBHP, e foram realizados ensaios à temperatura de 80 °C em ACN e a 110 °C em decano (Dec).

Tabela 4.2 - Valores obtidos de rendimento e seletividade da formação de benzaldeído ao fim de 8 h e 24 h, com 20 mg dos catalisadores SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> e Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> e sem a presença de catalisador sob diversas condições de reação.

Catalisador	Solv.	Oxid. (%)	Temp. (°C)	8 h (%)		24 h (%)	
				Rend.	Selet.	Rend.	Selet.
<b>SnO<sub>2</sub></b>	Dec	200	110	56	100	40	51
		200		35	100	35	100
	ACN	150	80	31	100	31	100
		100		18	100	28	100
<b>Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub></b>	Dec	200	110	57	100	6	7
		200		59	100	51	65
	ACN	150	80	58	93	59	77
		100		58	97	54	90
<b>Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub></b>	Dec	200	110	45	100	11	12
		200		60	95	44	70
	ACN	150	80	61	92	67	85
		100		52	100	49	78
-	ACN	200	55	13	100	19	100

Os resultados obtidos para os materiais contendo estanho apresentam, de um modo geral, seletividades baixas para o benzaldeído ao fim de 24 h de reação. No entanto, é possível observar que existem algumas exceções, nomeadamente com o catalisador  $\text{SnO}_2$  puro, com o qual se obtiveram seletividades de 100% nos ensaios realizados em ACN. Contudo o rendimento para o produto pretendido foi baixo em todos os ensaios, tendo-se obtido 28, 31 e 35% por ordem crescente de razão de substrato:TBHP utilizada, ao fim de 24 h de reação.

Para os materiais  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ , verifica-se que os valores de seletividade para o benzaldeído ao fim de 8 h de reação, são consideravelmente superiores aos obtidos ao fim de 24 h. Uma vez que os ensaios realizados com estas amostras permitiram obter seletividades superiores a 90% e valores de rendimento elevados ao fim de 8 h de reação, pode-se então afirmar que é mais vantajoso realizar as reações somente durante 8 h. Os valores de rendimento mais elevados que se obtiveram foram na ordem de 60% para os materiais dopados,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ , ao fim das referidas 8 h de reação.

A diferença dos valores de seletividade de benzaldeído obtidos entre as 8 h e as 24 h de reação podem ser justificados pela formação de produtos de sobreoxidação, incluindo os ácidos butanóico, fórmico e benzoico.

Uma vez que os resultados obtidos de rendimento e seletividade para o benzaldeído ao fim de 24 h de reação não foram muito promissores, realizou-se um estudo à temperatura de 110 °C. Visto que nos ensaios catalíticos realizados em Tol (apresentados na Tabela 4.1), ocorreu a formação de subprodutos, os ensaios a 110 °C com estes catalisadores foram realizados com outro solvente, o decano.

Analogamente ao estudo realizado para os materiais  $\text{TiO}_2\text{-B12}$ ,  $\text{HTNT-B12}$  e  $\text{HTNT}$ , pode-se analisar os resultados obtidos nas cinéticas de reação consoante o efeito da quantidade de agente oxidante TBHP, da temperatura e do solvente. Apresenta-se em seguida uma análise comparativa das cinéticas obtidas com os catalisadores  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  e com três razões estequiométricas de substrato:oxidante.

#### 4.1.3.1 Efeito da quantidade de oxidante

O estudo deste efeito permitiu observar o comportamento das reações consoante a quantidade de oxidante adicionada no início da reação. Foram testadas as quantidades estequiométricas de 1:1, 1:1,5 e 1:2 de álcool benzílico:TBHP. A Figura 4.6 apresenta as cinéticas da formação de benzaldeído obtidas com a temperatura de 80 °C em ACN.

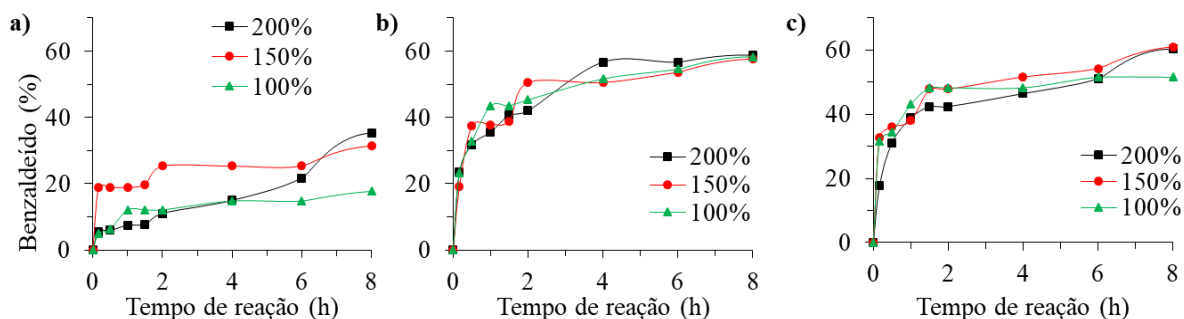


Figura 4.6 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 80 °C utilizando as razões estequiométricas 1:1, 1:1,5 e 1:2 de álcool benzílico:TBHP com o catalisador a)  $\text{SnO}_2$ , b)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , e c)  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ .

Na Figura 4.6 a), correspondente ao estudo com o catalisador  $\text{SnO}_2$ , pode observar-se que ao fim de 8 h de reação, a adição de uma maior quantidade de TBHP à solução resulta na produção de uma maior quantidade de benzaldeído, tendo-se obtido 35% de rendimento. No entanto, ao fim de 24 h de reação, não houve alteração deste valor, não se verificando por isso, quaisquer diferenças e aumento na cinética com a razão 1:2 de substrato:TBHP. Contudo, verifica-se que com a razão 1:1,5 se obtém uma velocidade de reação mais rápida até às 6 h de reação. Após este momento, a velocidade mantém-se constante e o valor de rendimento sofre um ligeiro aumento, obtendo-se um valor de 31% no fim das 8 h de reação e obtém-se o mesmo valor às 24 h de reação. Para a razão de substrato:oxidante mais elevada (1:2), a cinética apresenta uma velocidade semelhante à da reação com a razão 1:1, durante as primeiras 4 h de reação. No entanto, a partir deste ponto, a cinética de reação com a razão de 1:2 apresenta um aumento de velocidade, obtendo-se o valor de rendimento mais elevado ao fim de 24 h (28%). Conclui-se assim, que as cinéticas apresentadas na Figura 4.6 a), resultantes dos ensaios catalíticos em ACN à temperatura de 80 °C com o catalisador  $\text{SnO}_2$  não são muito favoráveis à obtenção do benzaldeído. No entanto, salienta-se que nestas reações não ocorreu formação de subprodutos de oxidação, obtendo-se por isso, seletividades de 100% para as três quantidades de oxidante estudadas.

Encontram-se apresentadas na Figura 4.6 b), as cinéticas resultantes das reações de oxidação catalíticas do álcool benzílico com o catalisador  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , efetuadas nas mesmas condições experimentais apresentadas para o  $\text{SnO}_2$  puro. Pela observação das cinéticas, pode concluir-se que a variação da quantidade de TBHP, neste caso, não afeta consideravelmente o rendimento de benzaldeído obtido. Ao fim de 24 h de reação obtiveram-se rendimentos de 51, 54 e 59%, observando-se que estes diminuem um pouco em relação aos obtidos às 8 h de reação. Para as 8 h obtiveram-se rendimentos de 58% nos ensaios com as razões 1:1 e 1:1,5 de substrato:TBHP e de 59% com a razão de 1:2. Verifica-se também uma diminuição considerável nos valores de seletividade com o material  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Este efeito é observado a partir das 8 h de reação, uma vez que, a partir deste tempo de reação ocorre a formação de subprodutos, incluindo ácido butanóico com as três quantidades de agente oxidante, e também de ácido benzoico e fórmico nas reações em que foram usados 1:1 e 1:2 de substrato:TBHP. Pode assim concluir-se que as reações devem ser terminadas ao fim de 8 h, uma vez que, os valores de rendimento são semelhantes e as seletividade são significativamente mais elevadas. Deste modo, pode afirmar-se que a reação de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído com o catalisador  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  deve ser realizada com a razão 1:1 à temperatura de 80 °C em ACN.

O estudo do efeito da quantidade de oxidante foi também realizado com o material  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ . As cinéticas obtidas encontram-se na Figura 4.6 c). Tal como o caso anterior, na Figura 4.6 b), a formação de benzaldeído ocorre a uma velocidade de reação idêntica com as três quantidades de oxidante. No entanto, a partir das 8 h verifica-se uma diferença mais significativa no comportamento das cinéticas. Ao fim de 8 h de reação obtém-se um valor semelhante de rendimento de benzaldeído, 60 e 61% com as quantidades de 1:2 e 1:1,5 de substrato:TBHP, respetivamente. No entanto, ao fim de 24 h de reação, foi novamente detetada a formação de ácido butanóico e fórmico com as três quantidades de TBHP estudadas, tendo as seletividades diminuído de 95, 92 e 100% para 70, 85 e 78%, respetivamente. Em relação ao rendimento de formação do benzaldeído com as quantidades de 100 e 200% de TBHP, estes valores diminuíram consideravelmente, uma vez que, o benzaldeído foi convertido nos subprodutos de oxidação referidos anteriormente. Com a quantidade de 150% de TBHP, o rendimento de benzaldeído aumenta de 61% para 67%, mas a seletividade diminui e, portanto, não se deve prosseguir esta reação até às 24 h. Tal como acontece com o nanomaterial  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , também com o catalisador  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  nas condições de reação de 80 °C com ACN, a quantidade de oxidante de 200% não é a mais indicada para a obtenção de benzaldeído.

No estudo com o material  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ , é possível obter um rendimento de benzaldeído de 61% com seletividade de 92%, ao fim de 8 h de reação usando 150% de TBHP, sendo este um catalisador promissor.

#### 4.1.3.2 Efeito do catalisador

Os catalisadores  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  foram estudados sob idênticas condições de reação às temperaturas de 80 e 110 °C com os solventes Dec e ACN, respectivamente.

De um modo geral, verifica-se que o catalisador  $\text{SnO}_2$  não conduz à formação de subprodutos de oxidação, tendo-se obtido uma seletividade de 100% para o benzaldeído com todas as condições de reação estudadas ao fim de 8 h. Nos ensaios catalíticos com os catalisadores dopados,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ , os valores de seletividade obtidos para o benzaldeído foram muito inferiores comparativamente aos obtidos com o catalisador  $\text{SnO}_2$ , principalmente ao fim de 24 h de reação, devido à formação de subprodutos do tipo ácido em quantidades consideráveis, não permitindo obter uma conversão de álcool benzílico em benzaldeído apreciável.

Apesar dos valores de seletividade serem inferiores, a amostra  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  é a que se apresenta como mais promissora para a oxidação de álcool benzílico a benzaldeído, uma vez que, foi a que apresentou valores de rendimento mais elevados.

Pela análise dos resultados obtidos nos ensaios realizados à temperatura mais elevada, 110 °C, com o solvente Dec é possível concluir que os três catalisadores estudados apresentam valores de rendimento de benzaldeído muito semelhantes. Ao fim de 8 h de reação, obtiveram-se 56, 57 e 45% de rendimento, respetivamente, com os catalisadores  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ . Para esta mesma temperatura, verifica-se que o material  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  deixa de ser o catalisador mais favorável na obtenção de benzaldeído, passando os catalisadores  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  a apresentarem valores de rendimento mais elevados. No entanto, estes resultados não são muito promissores, especialmente considerando o objetivo pretendido.

Para finalizar a análise do efeito do catalisador com os materiais de  $\text{SnO}_2$ , podem ainda comparar-se as cinéticas da formação de benzaldeído obtidas usando o solvente Dec a 110 °C, apresentadas na Figura 4.7.

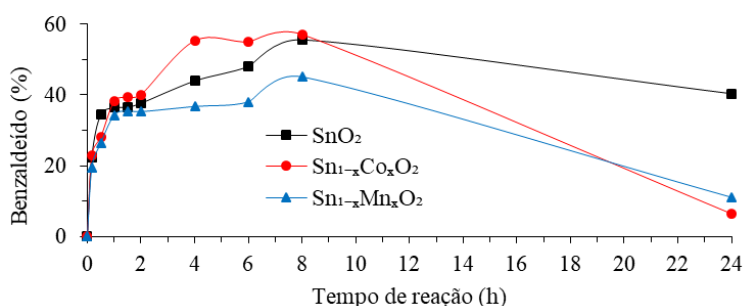


Figura 4.7 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 110 °C com os catalisadores  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  em Dec com a razão 1:2 de substrato:TBHP.

Para qualquer um dos catalisadores, as cinéticas realizadas com Dec como solvente, apresentam um comportamento idêntico até às 2 h de reação. A partir desse momento de reação, foram obtidos valores de rendimento superiores usando o material  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  como catalisador, tendo-se obtido 57% ao fim de 8 h de reação.

Com os três catalisadores estudados à temperatura de 110 °C, os valores mais elevados de rendimento de benzaldeído foram obtidos às 8 h de reação, formando-se a partir desse tempo produtos secundários, o que justifica o decréscimo das cinéticas apresentadas na Figura 4.7. Com o catalisador  $\text{SnO}_2$ , houve a formação de ácido butanóico, tendo sido obtido 39%, às 24 h de reação. Com o  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  formou-se ácido butanóico (13%) e ácido benzoico (78%) e, no caso do  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ , também ocorreu a formação de ácido butanóico (12%) e de ácido benzoico (66%), às 24 h de reação. Após a análise dos valores de



seletividade apresentadas na Tabela 4.2 pode verificar-se que o  $\text{SnO}_2$  é o catalisador mais seletivo, à temperatura de 110 °C em Dec usando a razão estequiométrica de 1:2 de substrato:oxidante.

#### 4.1.3.3 Efeito da quantidade de catalisador

Com o catalisador  $\text{SnO}_2$  foi obtida uma seletividade de 100%, na maior parte dos ensaios efetuados. No entanto, os valores de rendimento obtidos foram pouco atraentes, tendo sido, por isso decidido realizar um ensaio no qual ao fim de 4 h de reação, foi efetuada uma nova adição de igual quantidade de catalisador presente no início da reação. Este ensaio permitiu verificar se ocorreu envenenamento do catalisador. A adição extra do catalisador permitiria obter um rendimento consideravelmente mais elevado para o benzaldeído, sem ocorrer formação de produtos secundários.

O efeito da adição de uma nova quantidade de catalisador foi estudado para a temperatura de 80 °C e com a razão estequiométrica de 1:1 de substrato:TBHP. A cinética deste estudo encontra-se na Figura 4.8.

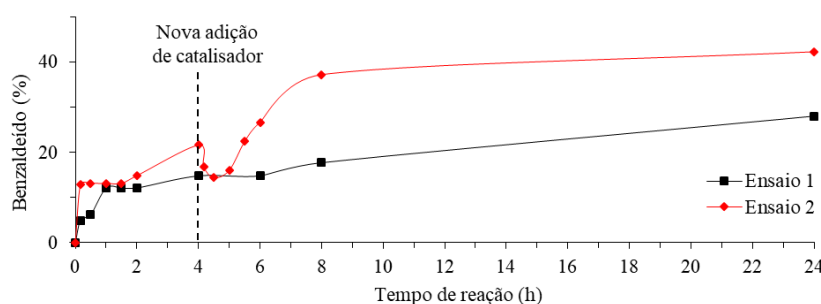


Figura 4.8 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de oxidação do álcool benzílico a 80 °C em ACN com o catalisador  $\text{SnO}_2$  (Ensaio 1) e com uma adição intermédia de mais catalisador (Ensaio 2).

As cinéticas apresentadas na Figura 4.8 referem-se ao estudo efetuado com a nova adição de  $\text{SnO}_2$  ao fim de 4 h de reação. Esta adição provocou uma alteração da curva da cinética explicada pelo fator de diluição. No entanto, pode também observar-se que, ao longo do tempo do ensaio, a formação de benzaldeído aumenta consideravelmente após a adição do catalisador, tendo-se obtido cerca de 1,5 vezes mais do que o rendimento obtido anteriormente para o benzaldeído, aumentando de 28% para 42% ao fim das 24 h de reação. Apesar deste aumento no rendimento do processo, pode-se afirmar que o valor obtido continua a não ser considerado muito promissor, não se justificando o recurso a este método para aumentar a quantidade de benzaldeído obtida.

#### 4.1.4 Ensaios catalíticos com $\text{MoS}_2$

A oxidação catalítica do álcool benzílico foi também estudada utilizando os materiais  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoS}_2$ -HTNT como catalisadores.

Os testes catalíticos realizados com os novos materiais de molibdénio não foram tão extensos como os apresentados anteriormente, devido a ter sido detetada a formação do subproduto N-tertbutilacetamida (N-TBA) durante as reações, tendo impedido a conversão do álcool benzílico no produto pretendido, benzaldeído. Deste modo, não foi possível obter valores de rendimento e

seletividade para o benzaldeído muito promissores e assim o estudo da oxidação do álcool benzílico com os catalisadores de MoS<sub>2</sub> não prosseguiu.

A formação do subproduto N-tertbutilacetamida (Figura 4.9) durante a oxidação do álcool benzílico, foi atribuída à presença de vestígios de tioureia, usada na síntese do MoS<sub>2</sub>, na superfície do catalisador. Perante este facto, o MoS<sub>2</sub> foi calcinado à temperatura máxima de 350 °C sob atmosfera de azoto, de forma a tentar remover a maior parte do contaminante.

Posteriormente a este tratamento térmico, a reação de oxidação estudada foi realizada com o solvente ACN à temperatura de 80 °C com a quantidade de 1:2 de substrato:agente oxidante. Na Tabela 4.3 encontram-se os valores de rendimento e seletividade de benzaldeído e do subproduto N-TBA obtidos ao fim de 24 h de reação.

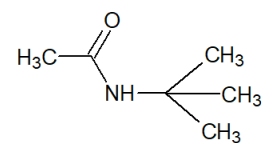


Figura 4.9 – Estrutura molecular da N-tertbutilacetamida (N-TBA).

Tabela 4.3 - Valores obtidos de rendimento e seletividade da formação de benzaldeído e N-TBA com 20 mg dos catalisadores HTNT, MoS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>-HTNT nas reações com ACN a 80 °C e 200% de TBHP.

Catalisador	Rend. (%)		Selet. (%)	
	Benzaldeído	N-TBA	Benzaldeído	N-TBA
<b>HTNT</b>	47	0	87	0
<b>MoS<sub>2</sub>-HTNT</b>	26	58	29	65
<b>MoS<sub>2</sub></b>	24	62	28	72
<b>MoS<sub>2</sub> (após calcinação)</b>	24	67	26	74

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.3, verifica-se que ao fim de 24 h de reação, obtiveram-se valores de rendimento para o benzaldeído de cerca de 25% e de seletividade entre os 26 e os 29%. A formação do N-TBA apresenta-se como um obstáculo à formação do produto pretendido, visto que se obtiveram valores de rendimento e seletividade, para este produto, muito superiores aos do benzaldeído. Os valores de rendimento e seletividade obtidos para o N-TBA foram de 58 e 67% e 65 e 74%, respetivamente.

Foi possível ainda verificar que o tratamento térmico para eliminar a tioureia em nada contribuiu para melhorar o processo de obtenção do produto pretendido, o benzaldeído.

Na Figura 4.10 encontra-se a cinética de reação obtida no ensaio usando como catalisador a amostra MoS<sub>2</sub>-HTNT à temperatura de 80 °C em ACN e usando a razão de 1:2 do substrato:TBHP.

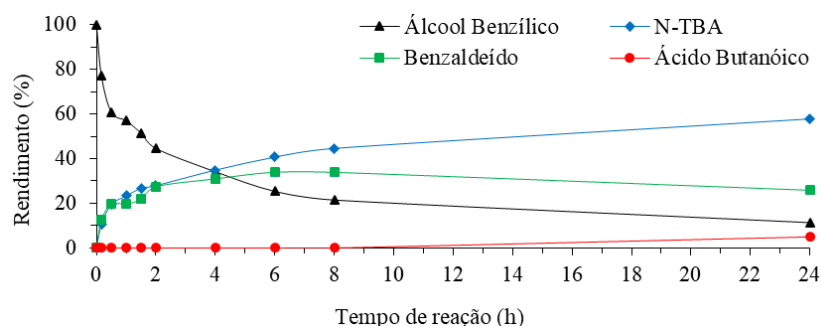


Figura 4.10 - Cinética da reação de oxidação do álcool benzílico com o catalisador MoS<sub>2</sub>-HTNT em ACN a 80 °C e com a razão 1:2 de substrato:TBHP.

Observa-se que no ensaio catalisado pelo material MoS<sub>2</sub>-HTNT, ocorreu a formação simultânea de benzaldeído e N-TBA logo desde os primeiros minutos de reação. Até às 2 h de reação, a velocidade de

formação dos dois produtos foi idêntica. No entanto, após este tempo a cinética de formação do subproduto N-TBA tornou-se mais rápida. A quantidade de benzaldeído formado a partir das 2 h foi sempre menor do que a de N-TBA, tendo-se obtido a quantidade mais elevada de benzaldeído (34%) ao fim de 6-8 h, e às 24 h, este valor diminuiu para 26%. Esta diminuição pode ser explicada pela formação de uma pequena quantidade de ácido butanóico (5%), a partir das 8 h de reação. Aparentemente, a formação de N-TBA não parece ter sido afetada por nenhum dos fatores da reação, tendo aumentado gradualmente até às 24 h, tendo sido obtido um rendimento de 58%.

Usando as mesmas condições de reação, 80 °C, ACN e a relação de 1:2 de substrato:TBHP, foi efectuado um novo ensaio usando o MoS<sub>2</sub> como catalisador. Desta forma pretendeu-se verificar se poderiam existir diferenças na atividade catalítica deste catalisador quando comparado com o MoS<sub>2</sub>-HTNT. As cinéticas desta reação encontram-se apresentadas na Figura 4.11, com o MoS<sub>2</sub> antes e após a calcinação.

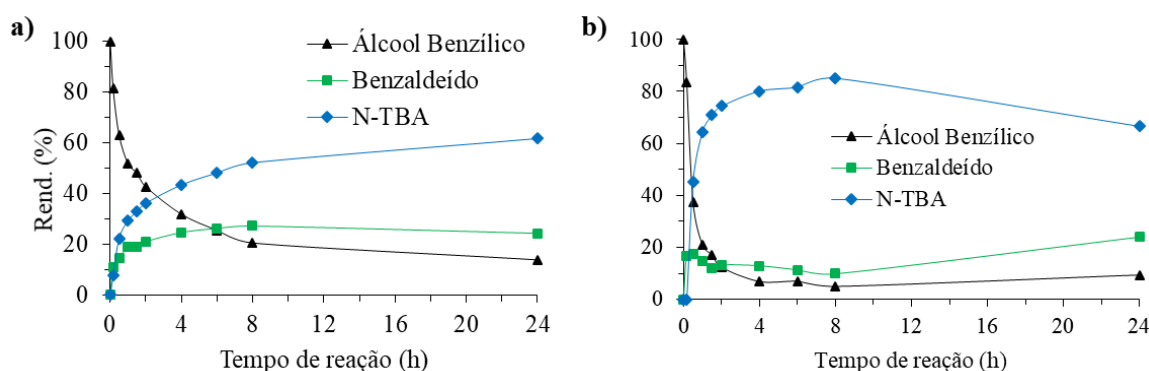


Figura 4.11 - Cinética obtida da reação de oxidação do álcool benzílico em ACN a 80 °C e a razão 1:2 de substrato:TBHP com o catalisador MoS<sub>2</sub> a) antes da calcinação, e b) após a calcinação.

A curva cinética da Figura 4.11 a), obtida com o MoS<sub>2</sub> foi semelhante à observada para a amostra MoS<sub>2</sub>-HTNT (Figura 4.10). A velocidade de formação do benzaldeído e da N-TBA foi idêntica para os primeiros minutos de reação. No entanto, e para tempos iguais e superiores a 10 min, com o catalisador MoS<sub>2</sub>, a velocidade da formação do N-TBA foi muito superior à da formação do benzaldeído.

Estes resultados sugerem a existência de uma quantidade mais elevada de tioureia no MoS<sub>2</sub> do que no MoS<sub>2</sub>-HTNT, promovendo assim a formação do N-TBA em maior quantidade. Quando o MoS<sub>2</sub> foi usado como catalisador, aos valores obtidos de rendimento e seletividade foram semelhantes aos obtidos com o MoS<sub>2</sub>-HTNT. No ensaio catalítico com MoS<sub>2</sub> antes da calcinação, obteve-se um rendimento de 24% e uma seletividade de 28% para o benzaldeído ao fim de 24 h de reação. Quando se comparam estes resultados, com os obtidos com o catalisador MoS<sub>2</sub>-HTNT, verifica-se que com o MoS<sub>2</sub> se obteve uma quantidade mais elevada do subproduto N-TBA, diminuindo a quantidade de benzaldeído obtida. Poderá afirmar-se que o revestimento da amostra HTNT com o MoS<sub>2</sub> evita a formação do produto N-TBA. No entanto, esta diferença de rendimento e seletividade obtidos não é suficiente para se considerar este catalisador para um estudo posterior, mais detalhado, da oxidação do álcool benzílico a benzaldeído.

Na Figura 4.11 b) é apresentada a cinética da reação obtida quando o MoS<sub>2</sub> foi usado como catalisador após a calcinação com o solvente ACN à temperatura de 80 °C e com a razão estequiométrica de 1:2 de substrato:TBHP. A cinética apresenta um comportamento diferente do obtido anteriormente, Figura 4.10 e Figura 4.11 a). Neste caso existe um pequeno período de indução, de cerca de 10 min, na cinética de formação do N-TBA, não se observando uma situação idêntica no caso da formação do benzaldeído. A quantidade de N-TBA obtida foi mais elevada quando foi usado o catalisador MoS<sub>2</sub> após

calcinação, comparativamente aos outros catalisadores, e por isso, a formação de benzaldeído não foi favorecida.

Quando foram usados os catalisadores  $\text{MoS}_2$ -HTNT e  $\text{MoS}_2$  antes de serem calcinados, não foi observado qualquer período de indução na cinética de reação para nenhum dos produtos, benzaldeído e N-TBA.

Quando o catalisador  $\text{MoS}_2$  após calcinação, foi obtido um rendimento de 24% e, observa-se ainda que a cinética de reação também é mais lenta quando comparada com os resultados obtidos com os outros dosi catalisadores estudados. Pela análise das cinéticas que se encontram na Figura 4.11 b), verifica-se que ocorreu a formação do N-TBA em maior quantidade até às 8 h de reação. Para o benzaldeído, após as 8h, observa-se um aumento do valor do rendimento e consequentemente um decréscimo da quantidade do subproduto N-TBA.

## 4.2 Ensaios fotocatalíticos

O estudo fotocatalítico da oxidação do álcool benzílico foi realizado usando como fotocatalisador as amostras HTNT, HTNT-B12,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoS}_2$ -HTNT.

Estas reações foram realizadas com 20 mg de catalisador e 1 mL de substrato por cada 1 L de solvente ACN. Para este estudo, não foi necessário o recurso a nenhum oxidante químico, tendo as reações sido realizadas usando dois tipos de radiação; radiação UV-vis (lâmpada Hg 450 W) e com radiação visível (lâmpada Xe Hg 300 W).

### 4.2.1 Ausência de catalisador (fotólise)

A Figura 4.12 apresenta o resultado da fotólise realizada no âmbito do estudo fotocatalítico de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído. Com ambas as radiações utilizadas, a formação de benzaldeído foi imediata, tendo-se obtido rendimentos de 29 e 3% com radiação UV-vis e visível, respetivamente.

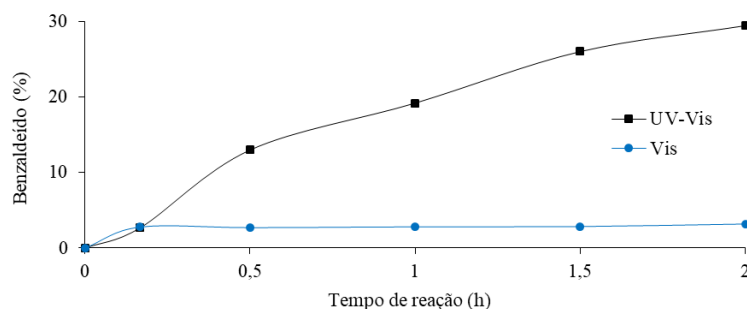


Figura 4.12 - Cinética de formação do benzaldeído na reação de foto-oxidação do álcool benzílico sem adição de oxidante nem catalisador e com radiação UV-vis e visível.

Com a radiação visível verifica-se que a conversão do álcool benzílico a benzaldeído atinge um valor máximo ao fim de 10 min de reação, mantendo-se constante até às 2 h de reação. Quando a fotólise é realizada recorrendo à radiação UV-vis, observa-se que a cinética aumenta ao longo do tempo do ensaio catalítico. Em nenhum destes ensaios foram detetados outros produtos de reação para além do benzaldeído.

Para o estudo com os catalisadores, foram realizados diversos ensaios fotocatalíticos com a duração de 2 h e a temperatura constante, onde foram variados alguns parâmetros experimentais. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.4. Pela análise da mesma, observa-se que foram obtidos valores de rendimento de benzaldeído inferiores aos obtidos no estudo realizado com recurso a temperatura e TBHP como oxidante. Para além deste facto, a seletividade para o benzaldeído foi também, em alguns casos, mais baixa do que a obtida nos estudos anteriores. Nestes ensaios foi ainda detetada a formação de subprodutos da oxidação do álcool benzílico ou sobreoxidação do benzaldeído. Foram obtidos o benzoato de benzilo e ácido benzoico como subprodutos em todos os ensaios com radiação UV-vis e nos ensaios com a radiação menos energética, radiação visível, obteve-se o benzoato de benzilo.

Tabela 4.4 – Valores de rendimento e seletividade obtidos da formação de benzaldeído nas reações fotocatalíticas realizadas com o solvente ACN à temperatura ambiente sem a presença de catalisador e com 20 mg dos catalisadores HTNT-B12, HTNT, SnO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>-HTNT e MoS<sub>2</sub>.

Catalisador	Radiação	Oxidante	Rend. (%)	Selet. (%)
HTNT-B12	Visível	-	10	100
	Visível <sup>a)</sup>		9	90
	UV-vis		31	93
HTNT	Visível	-	4	73
	UV-vis		30	82
SnO <sub>2</sub>	Visível	-	3	88
	UV-vis		19	83
			TBHP 200%	34
MoS <sub>2</sub> -HTNT	UV-vis	-	25	83
MoS <sub>2</sub>	UV-vis	-	29	78
-	Visível	-	3	61
	UV-vis		29	100

<sup>a)</sup> Neste ensaio foi borbulhado ar.

Comparando os resultados obtidos com os dois tipos de radiação, observa-se que os valores de rendimento para o benzaldeído foram superiores quando se realizou a reação com radiação UV-vis. Tal facto seria de esperar, visto que a radiação visível é menos energética. Para todos os materiais estudados com radiação UV-vis obtiveram-se rendimentos para o benzaldeído na ordem dos 30%, com exceção do obtido com o catalisador SnO<sub>2</sub>, em que o rendimento foi de 19%.

Na tentativa de se obterem rendimentos e seletividades mais elevados para o benzaldeído, foram estudadas diferentes condições de reação. Considerando os resultados obtidos com os diversos catalisadores, testou-se a adição do agente oxidante TBHP a uma solução com o catalisador SnO<sub>2</sub> e radiação UV-vis. Para este caso, verificou-se que o rendimento passou de 19 para 34% e que a seletividade aumentou de 83 para 100%.

Foi também efetuado um ensaio, sob radiação visível, em que foi borbulhado ar na solução e em que foi usada a amostra HTNT-B12, como catalisador. Neste ensaio catalítico não se observaram, praticamente, alterações do valor do rendimento de benzaldeído obtido. Verificou-se, ainda que a seletividade decresceu de 100 para 90%.

## 4.2.2 Efeito do catalisador e o tipo de radiação

As cinéticas correspondentes à formação de benzaldeído com recurso à radiação visível e com o solvente ACN, com os catalisadores HTNT-B12, HTNT e  $\text{SnO}_2$ , encontram-se apresentadas na Figura 4.13.

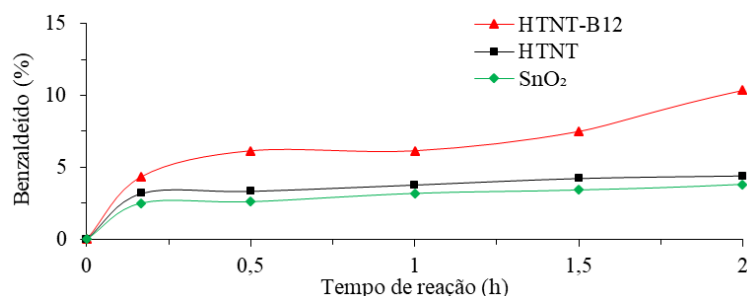


Figura 4.13 - Cinética de formação do benzaldeído obtida na reação de foto-oxidação com a radiação visível e os catalisadores HTNT, HTNT-B12 e  $\text{SnO}_2$ .

Pela observação da Figura 4.13, verifica-se que a velocidade de formação do benzaldeído é superior com o catalisador HTNT-B12, aumentando gradualmente até às 2 h de reação. Os restantes materiais, HTNT e  $\text{SnO}_2$ , apresentam um comportamento cinético muito semelhante ao longo das 2 h de reação.

Na Figura 4.14, são apresentadas as cinéticas obtidas no estudo de oxidação foto-assistida do álcool benzílico com radiação UV-vis, usando como catalisadores as amostras HTNT, HTNT-B12,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoS}_2$ -HTNT.

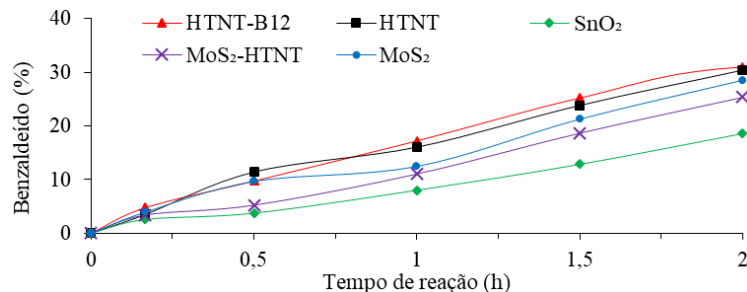


Figura 4.14 - Cinética de formação do benzaldeído obtida na reação de foto-oxidação com a radiação UV-vis e os catalisadores HTNT, HTNT-B12,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoS}_2$ -HTNT.

Pela observação da Figura 4.14, pode concluir-se que a atividade fotocatalítica dos vários materiais estudados conduziu a um aumento gradual da quantidade de benzaldeído formado quando comparado com o uso de radiação visível.

Tal como nos testes fotocatalíticos com radiação visível, a amostra HTNT-B12 foi a que conduziu à formação de uma quantidade de benzaldeído mais elevada, obtendo-se ao fim de 2 h, um rendimento de 31% e uma seletividade de 93%.

Contudo, e quando comparados os valores de rendimento obtidos na presença de catalisador com o ensaio só com radiação, não se verificam melhorias significativas para nenhum dos materiais estudados. Considerando que os materiais testados têm sido reportados como excelentes fotocatalisadores para outros processos de oxidação, possivelmente seria necessário um estudo mais exaustivo para avaliar as influências de cada um dos parâmetros experimentais.

Tendo como principal objetivo a aplicação de materiais nanoestruturados como catalisadores, testaram-se também as amostras SnO<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> em reações de oxidação catalítica de sulfuretos.

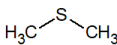
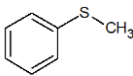
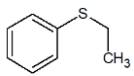
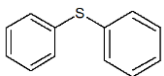
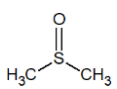
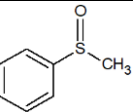
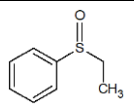
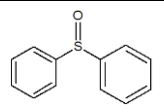
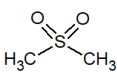
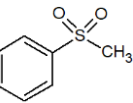
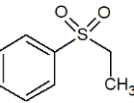
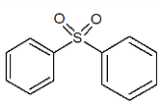
O efeito catalítico de oxidação com materiais contendo molibdênio é amplamente conhecido e encontra-se descrito em literatura para variadas reações.<sup>35</sup> A utilização de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> como catalisadores foi estudada por Aili Liu, tendo sido descrito que são bastante seletivas em reações de oxidação de sulfuretos a sulfóxidos.<sup>37</sup>

Neste trabalho foi conduzido o estudo da oxidação de vários substratos, tendo-se realizado ensaios catalíticos com o sulfureto de dimetilo (DM), de metilfenilo (MF), de etilfenilo (EF) e de difenilo (DF).

As reações de oxidação dos diferentes sulfuretos estudados foram realizadas com 20 mg de catalisador, 2 mL de solvente, 1 mmol de substrato e 1 mmol de padrão, variando a temperatura e a quantidade de oxidante (1, 1,5 ou 2 mmol).

O objetivo principal deste estudo consistiu em avaliar quais as condições de reação mais promissoras para a formação do correspondente sulfóxido. Na oxidação de sulfuretos aos respectivos sulfóxidos obtém-se por vezes, outro produto da reação, nomeadamente a sulfona. A obtenção deste subproduto advém de uma segunda oxidação do sulfóxido. A formação deste composto foi, por isso, cuidadosamente avaliada. As estruturas dos substratos, bem como dos possíveis produtos de reação, sulfóxidos e sulfonas, encontram-se na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Estruturas dos substratos de sulfureto estudados e respectivos produtos de oxidação.

	Dimetilo	Metilfenilo	Etilfenilo	Difenilo
Sulfureto				
Sulfóxido				
Sulfona				

## 5.1 Ensaios catalíticos

### 5.1.1 Ausência de catalisador

O primeiro estudo realizado no âmbito da oxidação dos sulfuretos foi a realização das reações de oxidação na ausência de catalisador. Os resultados obtidos nos ensaios de oxidação dos sulfuretos nestes estudos encontram-se na Figura 5.1. Os ensaios foram realizados usando diclorometano (DCM) como solvente, 200% de agente oxidante TBHP, (razão estequiométrica de 1:2) à temperatura de 55 °C e na ausência de catalisador.

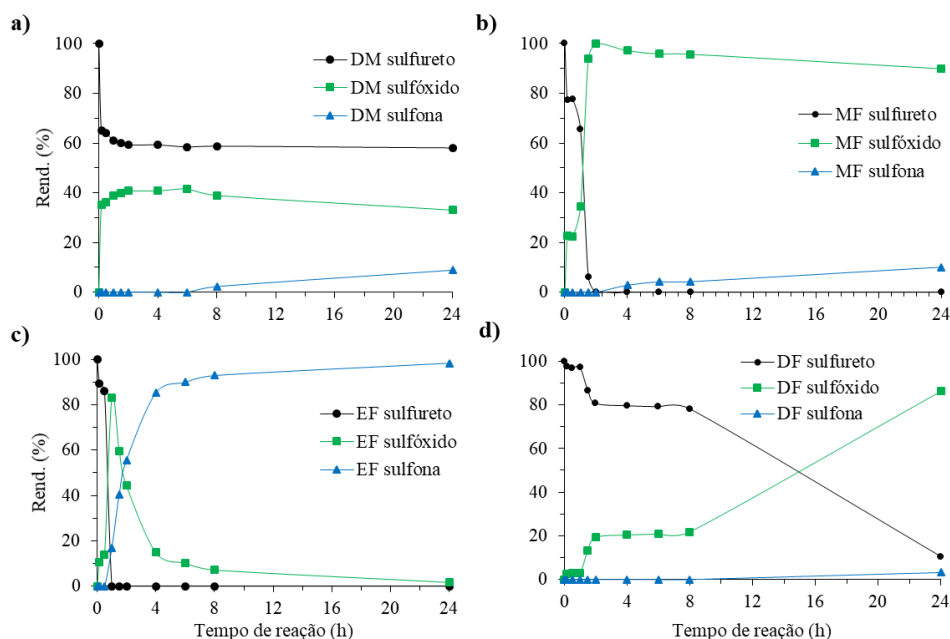


Figura 5.1 - Cinética de formação de sulfóxido e sulfona na reação de oxidação sem adição de catalisador à temperatura de 55 °C em DCM com os sulfuretos a) DM, b) MF, c) EF e d) DF.

Pela análise da Figura 5.1 pode concluir-se que o comportamento cinético das reações de oxidação de sulfuretos varia consideravelmente consoante o substrato utilizado. Em todos os casos verifica-se a formação do produto pretendido, o sulfóxido. No entanto, também é detetada a presença de sulfona, produto obtido por sobreoxidação do sulfóxido. Uma vez que as condições de reação utilizadas para estes ensaios foram as mesmas para os quatro sulfuretos, as diferenças observadas nas cinéticas de reação devem-se essencialmente a diferenças da estrutura dos substratos.

Analisando a cinética correspondente ao sulfureto de DM (Figura 5.1 a)), observa-se a formação imediata do sulfóxido, sem a existência de um período de indução. O rendimento máximo de DM sulfóxido foi obtido após 1h30 min de reação. No entanto, foi detetada a formação de sulfona a partir das 6 h de reação, tendo havido uma ligeira diminuição da quantidade de sulfóxido, o que comprova o facto de a sulfona ser um produto de sobreoxidação do sulfóxido.

Pela análise da cinética apresentada na Figura 5.1 b), verifica-se que o sulfureto de MF apresenta igualmente uma velocidade inicial rápida na formação do sulfóxido, sem a existência de um período de indução, tendo-se obtido uma conversão de 100% ao fim de 2h de reação. Contudo, a partir das 2 h de reação, foi observada a formação de sulfona em pequena quantidade.

Na Figura 5.1 c), correspondente ao sulfureto de EF, com um grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ , verifica-se que o substrato foi completamente convertido ao fim de 1 h de reação e que, a partir desse momento, o sulfóxido formado foi praticamente todo convertido à respetiva sulfona.

O último substrato analisado foi o sulfureto de DF (Figura 5.1 d)). Neste caso, a formação do sulfóxido foi mais lenta, apresentando um período de indução de 30 min, aumentando de velocidade ao fim de 1 h de reação e, novamente, ao fim de 8 h. Apesar de apresentar uma cinética mais lenta, também todo o sulfureto foi praticamente convertido a sulfóxido, ao fim de 24 h. Verificou-se que houve formação de sulfona, embora em pequena quantidade, a partir das 8 h até às 24 h de reação.

Na Tabela 5.2 são apresentados os valores de rendimento e seletividade obtidos para os substratos ao fim de 2 h e 24 h de reação, nos ensaios realizados sem catalisador.



Tabela 5.2 - Valores de rendimento e seletividade obtidos dos sulfóxidos e sulfonas correspondentes aos ensaios sem catalisador para os substratos sulfureto de DM, MF, EF e DF.

Substrato	Rend. (%)				Selet. (%)			
	Sulfóx.		Sulfona		Sulfóx.		Sulfona	
	2 h	24 h	2 h	24 h	2 h	24 h	2 h	24 h
	41	33	0	9	100	79	0	21
	100	90	0	10	100	90	0	10
	44	2	56	98	44	2	56	98
	19	86	0	3	100	96	0	4

Uma vez que nestes ensaios de oxidação foram obtidos valores de rendimento e seletividade de sulfóxidos promissores ao fim de 1-2 h de reação, consoante o substrato, o objetivo do trabalho foi dirigido para a obtenção dos sulfóxidos utilizando os catalisadores SnO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>-HTNT e MoS<sub>2</sub>. O principal objetivo foi aumentar a velocidade de reação de forma a obter os sulfóxidos respetivos num menor tempo de reação e com uma seletividade mais elevada.

### 5.1.2 Estudo comparativo dos catalisadores SnO<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>

Os materiais SnO<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> foram estudados sob as mesmas condições de reação, o que permite uma análise comparativa dos resultados obtidos anteriormente. Verificou-se uma grande diferença entre as velocidades de reação com o catalisador SnO<sub>2</sub> e o MoS<sub>2</sub>, tendo-se obtido velocidades de reação mais rápidas quando catalisadas pelo nanomaterial MoS<sub>2</sub>. Os ensaios catalíticos com o material SnO<sub>2</sub> apresentam valores de rendimento para o sulfóxido razoáveis ao fim de 24 h de reação. No entanto, para o MoS<sub>2</sub> a conversão total dos sulfuretos foi obtido em apenas 2 min.

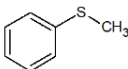
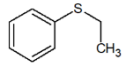
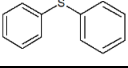
Na Tabela 5.3 encontram-se os valores de rendimento e seletividade obtidos para os diferentes sulfóxidos para um tempo de reação de 24 h para os ensaios com SnO<sub>2</sub>.

Tabela 5.3 – Valores de rendimento e seletividade calculados ao fim de 24 h de reação usando 20 mg do catalisador SnO<sub>2</sub>.

Substrato	Solv.	Oxid. (%)	Temp. (°C)	Rend. (%)		Selet. (%)	
				Sulfóx.	Sulfona	Sulfóx.	Sulfona
	ACN	200	80	24	0	100	0
	Tol			26	0	100	0
	ACN	200	80	89	7	93	7
	Tol			63	37	63	37
	DCM			55	94	94	6
	ACN	200	80	88	7	92	8
	Tol			47	53	47	53
	DCM			55	81	97	3
	ACN	200	80	63	3	95	5
	Tol			80	8	91	9
	DCM			55	47	100	0

Na Tabela 5.4 encontram-se os valores de rendimento e seletividade obtidos ao fim de 2 min para os ensaios realizados com o MoS<sub>2</sub>. Este material foi ainda testado na oxidação dos sulfuretos, à temperatura ambiente. Na Tabela 5.4 encontram-se os resultados obtidos nestas condições. Saliente-se que os valores de rendimento e seletividade apresentados foram calculados ao fim de 1 h.

Tabela 5.4 - Valores de rendimento e seletividade obtidos dos sulfóxidos e sulfonas usando 20 mg do catalisador MoS<sub>2</sub>.

Substrato	Solv.	Oxid. (%)	Temp. (°C)	Rend. (%)		Selet. (%)	
				Sulfóx.	Sulfona	Sulfóx.	Sulfona
	ACN	200	80 <sup>a)</sup>	15	85	15	85
		100		87	13	87	13
	DCM	200	55 <sup>a)</sup>	84	16	84	16
		100		93	7	93	7
		200		92	8	92	8
		100		94	1	99	1
	DCM	200	T.a. <sup>b)</sup>	91	9	91	9
		100		81	0	100	0
	DCM	200		92	8	92	8
		100		93	3	97	3

Valores de rendimento e seletividade calculados ao fim de a) 2 min de reação; b) 1 h de reação.

De um modo geral, os valores de rendimento e seletividade obtidos nos ensaios catalíticos de oxidação de sulfuretos a sulfóxidos com os catalisadores estudados, são muito promissores para a formação do produto pretendido.

Pela análise da Tabela 5.4, verifica-se que as reações realizadas à temperatura ambiente apresentam valores de rendimento para o sulfóxido bastante elevados e de seletividade acima dos 90%. Quando se usam as temperaturas mais elevadas (55 e 80 °C) ocorre mais rapidamente a formação de sulfona e a seletividade do sulfóxido diminui. Assim, pode concluir-se que uma temperatura mais elevada favorece a seletividade para a formação de sulfona.

O substrato sulfureto de DM apenas foi usado em ensaios catalíticos com SnO<sub>2</sub> (Tabela 5.3) à temperatura de 80 °C. Uma vez que os resultados obtidos não foram promissores, decidiu-se não continuar o estudo com este substrato.

Pela análise dos resultados obtidos com o catalisador SnO<sub>2</sub> (Tabela 5.3) e à semelhança com o que se observou no estudo de oxidação do álcool benzílico a benzaldeído com o solvente Tol, também na oxidação de sulfuretos é observada a formação de subprodutos, mais especificamente a sulfona. No entanto, e apenas para o sulfureto de DM, o solvente não apresenta qualquer efeito. Para o sulfureto de DF verifica-se mesmo uma maior formação de sulfóxido com o solvente Tol.

Com o catalisador MoS<sub>2</sub> (Tabela 5.4), os resultados de rendimentos e seletividade obtidos para a formação dos sulfóxidos foram muito promissores. A temperatura ambiente parece ser a mais favorável à formação de sulfóxido, uma vez que, nestas condições praticamente não existe formação de sulfona. Usando o catalisador MoS<sub>2</sub>, ao fim de 1 h de reação, foram obtidos valores de rendimento para o sulfóxido acima de 90% para todos os substratos.

### 5.1.2.1 Efeito do substrato

Nos ensaios catalíticos com o  $\text{SnO}_2$  (Tabela 5.3) obtiveram-se valores de rendimento para o sulfóxido com o substrato de MF de 89, 63 e 94% com os solventes ACN, Tol e DCM, respectivamente, ao fim de 24 h de reação. O sulfureto de EF apresenta um comportamento semelhante na reação realizada a 80 °C com ACN, tendo-se obtido um rendimento de 88%.

Contrariamente ao sucedido com os sulfuretos MF e EF, com o sulfureto DF foram obtidos rendimentos mais elevados com o solvente Tol. Não obstante, a seletividade para a formação do sulfóxido para este substrato manteve-se entre 90-100%, o que indica apenas uma ligeira formação de sulfona. O sulfureto de DF apresentou um comportamento mais favorável, permitindo a formação do produto pretendido com o solvente Tol, obtendo-se 80% de sulfóxido.

A Tabela 5.4 apresenta igualmente os valores de rendimento e seletividade obtidos com o catalisador  $\text{MoS}_2$ , sendo apenas possível uma comparação entre os substratos nas reações cujas condições de reação foram a temperatura ambiente em DCM. Os valores de rendimento obtidos para os substratos de sulfureto de MF, EF e DF foram semelhantes, tendo-se obtido um rendimento perto dos 90% para os respectivos sulfóxidos. A exceção foi o sulfureto de EF com a razão estequiométrica de 1:1 de substrato:TBHP, em que foi obtido um rendimento de 81% ao fim de 2 min de reação.

### 5.1.2.2 Efeito do catalisador

Os resultados obtidos para as reações com os catalisadores  $\text{SnO}_2$  e  $\text{MoS}_2$  realizadas com o sulfureto de MF a 80 °C em ACN e a 55 °C em DCM, ambas com a razão de 1:2 são apresentados na Figura 5.2.

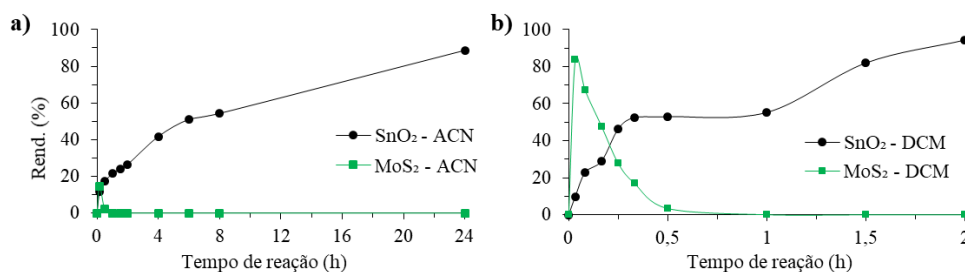


Figura 5.2 - Cinética de formação do sulfóxido de MF nas reações com os catalisadores  $\text{SnO}_2$  e  $\text{MoS}_2$  usando a razão de 1:2 e com os solventes a) ACN e b) DCM.

Pela análise da Figura 5.2, é possível observar que a reação de formação do sulfóxido de MF apresenta uma velocidade superior no ensaio realizado com o DCM a 55 °C e o catalisador  $\text{MoS}_2$ . Quando é usado o solvente ACN a temperatura de 80 °C a conversão não é muito satisfatória, tendo sido obtido apenas 15% de sulfóxido ao fim de 2 min de reação. Quando foi usado o DCM a 55 °C, após 2 min de reação foram obtidos 84% de sulfóxido de MF. No entanto, após esse tempo, o produto começou a transformar-se em sulfona. Assim, pode-se concluir que as temperaturas utilizadas nestes ensaios conduziram à formação de sulfóxido muito rapidamente, tendo que se terminar a reação imediatamente para evitar a sobre-oxidação do produto a sulfona.

Analisando os rendimentos obtidos ao fim de 2 min de reação, pode concluir-se que em DCM obtém-se 84% de sulfóxido com o catalisador  $\text{MoS}_2$ , enquanto que com o  $\text{SnO}_2$  se obtém apenas 10%. Com o solvente ACN não é possível analisar a reação ao fim do mesmo tempo, uma vez que, a elevada atividade catalítica do  $\text{MoS}_2$  conduz à formação de sulfona muito rapidamente, tendo-se obtido 15% de sulfóxido ao fim de 2 min de reação. Assim, nestas condições, o catalisador  $\text{SnO}_2$  é a melhor opção para a formação

de sulfóxido, tendo sido obtido 94% de rendimento ao fim de 24 h, e uma seletividade também de 94%, significando que o substrato foi praticamente todo convertido.

Assim o catalisador  $\text{SnO}_2$  não apresenta resultados tão promissores quando se compara com os resultados obtidos no ensaio sem adição de catalisador realizado nas condições de 55 °C em DCM. O valor do rendimento do sulfóxido é semelhante, sendo superior em apenas cerca de 4%.

#### 5.1.2.3 Efeito da quantidade de catalisador

Foi também estudado o efeito da quantidade de catalisador adicionada à reação. Foram utilizadas duas razões estequiométricas de catalisador:substrato, 1:1 e 1,5:1 usando o  $\text{SnO}_2$  como catalisador e o sulfureto de MF como substrato.

Os ensaios catalíticos foram realizados a 80 °C em ACN e com a razão estequiométrica 1:2 de substrato:TBHP. As cinéticas de reação obtidas encontram-se apresentadas na Figura 5.3.

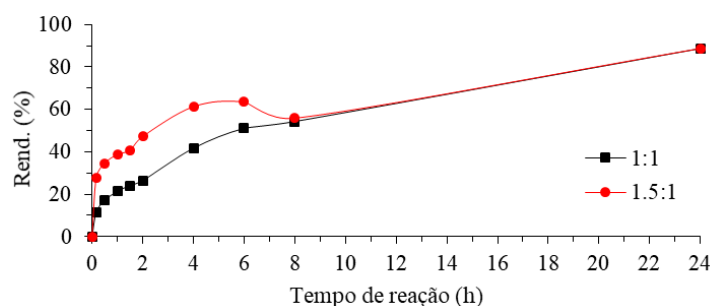


Figura 5.3 - Cinética de formação do MF sulfóxido nas reações com as quantidades estequiométricas de 1:1 e 1,5:1 de  $\text{SnO}_2$ :substrato a 80 °C em ACN e 200% de TBHP.

Pela análise das cinéticas de reação apresentadas na Figura 5.3, verifica-se que o uso da razão 1,5:1 provocou um aumento da velocidade da reação de oxidação do sulfureto de MF até às 8 h de reação. A partir deste momento, a velocidade de formação do sulfóxido de MF manteve-se igual para ambas as quantidades de catalisador estudadas. Ao fim de 24 h, obteve-se um valor de rendimento bastante elevado de sulfóxido, cerca de 89% para ambos os casos. Contudo, quando é usada uma maior quantidade de catalisador, a transformação do sulfóxido em sulfona inicia-se a partir das 6 h de reação, sendo que, com uma menor quantidade de  $\text{SnO}_2$  (razão 1:1), esta apenas se inicia a partir das 8 h de reação. A quantidade de sulfona obtida em ambas as reações foi de 7 e 11% ao fim de 24 h com as quantidades estequiométricas de 1:1 e 1,5:1, respetivamente.

#### 5.1.2.4 Efeito da quantidade de oxidante

Com o material  $\text{SnO}_2$ , não foi estudado o efeito da quantidade de oxidante, uma vez que, as reações realizadas com este material apresentaram no geral, cinéticas mais lentas do que as obtidas nos ensaios sem catalisador.

O efeito da quantidade de oxidante foi, por isso, apenas estudado com o catalisador  $\text{MoS}_2$  e usando as razões de 1:1 e de 1:2 de substrato:TBHP. Na Tabela 5.4 encontram-se os resultados obtidos durante este estudo. É possível afirmar que uma menor quantidade de agente oxidante é mais favorável à oxidação dos sulfuretos a sulfóxidos, uma vez que, os valores de seletividade obtidos para os sulfóxidos foram sempre superiores nos ensaios com razão 1:1 de substrato:TBHP. Em relação aos valores de

rendimento obtidos, também se apresentam superiores, para os produtos de reação pretendidos. No entanto, existe uma exceção para o substrato sulfureto EF, com o qual se obteve um rendimento para o sulfóxido de 91% e de 81% com a razão 1:2 e 1:1 respectivamente, ao fim de 1 h de reação. Assim, pode-se afirmar que os resultados obtidos são muito promissores no âmbito do objetivo deste trabalho.

Verifica-se ainda, que um excesso de quantidade de oxidante origina uma rápida formação de sulfona, principalmente para o substrato sulfureto de MF, tendo-se obtido um rendimento de 85% quando foi utilizada a razão 1:2 de substrato:TBHP.

#### 5.1.2.5 Efeito da temperatura / solvente

O efeito da temperatura foi estudado para os materiais  $\text{SnO}_2$  e  $\text{MoS}_2$  tendo sido usadas temperaturas de 80 e 55 °C. Foi também realizado um estudo simultâneo da influência do solvente, ACN e Tol.

#### $\text{SnO}_2$

Para os sulfuretos de MF e EF à temperatura de 80 °C, o solvente ACN é o mais favorável, tendo-se obtido 89 e 88% de rendimento ao fim de 24 h, para o respetivo sulfóxido. Quando se utilizou o solvente Tol nas mesmas condições de reação, estes valores de rendimento diminuíram para 63 e 47%. Estes ensaios levaram à formação de uma quantidade mais elevada de sulfona, do subproduto de oxidação.

Quando se analisam os resultados com os mesmos solventes nas mesmas condições de reação, com o substrato sulfureto de DF, observa-se que existe um aumento do rendimento quando é usado o solvente Tol, tendo-se obtido 80%. Com o solvente ACN apenas se obteve um rendimento de 63%.

#### $\text{MoS}_2$

Para uma análise mais simplificada do efeito da temperatura com o material  $\text{MoS}_2$ , encontram-se apresentadas na Figura 5.4, as cinéticas obtidas para os ensaios com o sulfureto de MF, usando as razões 1:2 e 1:1 de substrato:TBHP à temperatura ambiente e a 55 e 80 °C.

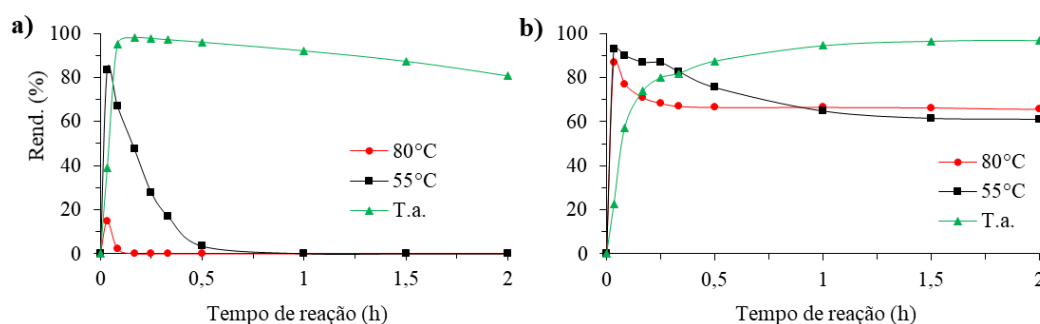


Figura 5.4 - Cinética de formação do sulfóxido de MF nas reações com o catalisador  $\text{MoS}_2$  a diferentes temperaturas e com as quantidades de TBHP de a) razão 1:2 e b) razão 1:1.

As cinéticas apresentadas na Figura 5.4 a) têm um comportamento dependente da temperatura de reação. Verifica-se que para as temperaturas de 80 °C e 55 °C, e com a razão 1:2, a obtenção de sulfóxido ocorre ao fim de 2 min de reação, no entanto começa rapidamente a transformar-se em sulfona. À

temperatura ambiente, a formação do sulfóxido vai aumentando até aos 5 min de reação, começando a converter-se em sulfona, ao fim de 10 min.

Analisando as cinéticas obtidas com a razão 1:1, na Figura 5.4 b), observa-se que a formação do sulfóxido de MF é mais rápida nos ensaios realizados com as temperaturas de 80 e 55 °C, obtendo-se respetivamente valores de rendimento para o sulfóxido de 87 e 93%, ao fim de 2 min de reação. No entanto, a partir deste momento inicia-se a formação de sulfona, e por isso, ocorre uma diminuição do rendimento. Comparativamente, a cinética da reação à temperatura ambiente apresenta uma velocidade de formação do sulfóxido de MF mais lenta, e a formação de sulfona é praticamente inexistente ao fim de 1 h, permitindo assim obter-se um rendimento de 94% do sulfóxido de MF.

Do ponto de vista económico poderá ser mais vantajoso a realização das reações à temperatura ambiente visto que a formação do sulfóxido de MF é obtida com rendimentos elevados (para qualquer umas das quantidades de agente oxidante), apesar de serem reações mais longas. Com a razão 1:2 à temperatura ambiente, o valor mais elevado de rendimento obtido para o sulfóxido de MF foi de 98%, ao fim de apenas 10 min de reação (Figura 5.4 a)). Enquanto que, com metade da quantidade de agente oxidante, foi possível obter 97% do sulfóxido de MF ao fim de 2 h de reação (Figura 5.4 b)). Concluindo-se que se se pretender ter uma reação mais rápida deve usar-se uma quantidade mais elevada de oxidante.

Após terem sido utilizados como catalisadores nos processos estudados, as amostras de HTNT, HTNT-B12,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{MoS}_2$  foram caracterizadas por difração de raio-X de pós (DRX) e espectroscopia de infravermelho (DRIFT). Com esta caracterização pretendeu-se verificar se os catalisadores mantiveram a sua estrutura e se será possível proceder à sua reutilização. Deste modo, foram recuperados os materiais referidos em diferentes condições de reação, incluindo os ensaios de (foto)oxidação do álcool benzílico a benzaldeído e dos sulfuretos aos respetivos sulfóxidos.

Para a recuperação dos catalisadores, as misturas reacionais obtidas no fim da reação, foram centrifugadas e os sólidos foram lavados três vezes com o solvente utilizado na reação, de forma a tentar remover da superfície dos mesmos, todos os reagentes e produtos de reação que poderiam estar adsorvidos. Após este tratamento, os catalisadores foram secos a 50 °C durante uma noite, sendo posteriormente caracterizados.

Os difratogramas e espectros de infravermelho obtidos encontram-se no Capítulo 10 (Anexo).

## **6.1 Análise de difração de raio-X de pós (DRX)**

Após os ensaios catalíticos, os materiais foram analisados por DRX com o objetivo de serem avaliadas possíveis modificações na sua superfície e estrutura após os ensaios catalíticos. Os materiais caracterizados após um ciclo catalítico foram escolhidos de forma a abrangerem várias condições de reação numa tentativa de comparação.

Pela análise dos difratogramas apresentados no Capítulo 10 (Anexo), verifica-se que após as reações de oxidação (foto)catalíticas do álcool benzílico e dos vários sulfuretos, não é visível nenhuma alteração significativa ao nível estrutural dos catalisadores. No entanto, são visíveis ligeiras diferenças nos difratogramas obtidos das amostras HTNT e HTNT-B12 após as reações catalíticas com o álcool benzílico. Ambos os difratogramas apresentam um pico a cerca de  $2\theta$  igual a  $18^\circ$ , que não é observado no difratograma de raio-X antes da reação.

Pela análise dos resultados de seletividade da reação de oxidação do HTNT com ACN a 80 °C, verifica-se que não foi completamente seletivo, uma vez que, se obtiveram benzaldeído e ácido benzoico como produtos de reação. De acordo com o descrito na literatura,<sup>115</sup> o difratograma de raio-X do ácido benzoico (apresentado em Anexo) apresenta um pico a  $2\theta$  igual a  $18^\circ$ . Assim, podemos ter a indicação de que o ácido benzoico poderá ter ficado adsorvido à superfície do catalisador HTNT durante a reação.

Por outro lado, foi também observado um pico, ao mesmo valor de  $2\theta$ , para o catalisador HTNT-B12, usado na reação com os solventes Tol a 55 °C e ACN à temperatura ambiente. Este poderá ser atribuído ao benzaldeído, uma vez que, nestes dois ensaios catalíticos não foi detetada a formação de subprodutos de reação.

Quanto aos difratogramas obtidos para o catalisador  $\text{SnO}_2$ , é observado um pequeno pico a  $2\theta = 31,5^\circ$  na amostra usada na oxidação do substrato sulfureto de MF em DCM a 55 °C. Embora não tenha sido feita nenhuma atribuição, este pico poderá dever-se à presença de um dos reagentes ou produtos de reação, tal como observado nos casos anteriores.

Os difratogramas correspondentes ao catalisador  $\text{MoS}_2$  apresentam novos picos, após este catalisador ter sido usado nas reações de oxidação com os sulfuretos. Observam-se três picos na zona entre  $22,5$  e  $27,5^\circ$  de  $2\theta$  e, surgem mais três novos picos na zona entre  $45$  e  $49^\circ$  de  $2\theta$ , apesar de serem picos de

intensidade menor. É possível que o produto da reação formado pela oxidação do substrato fique adsorvido à superfície do catalisador, alterando deste modo a sua estrutura.

## **6.2 Análise de espectroscopia de infravermelho de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFT)**

Uma vez que, pela análise morfológica apenas se podem tirar conclusões acerca da estrutura dos diferentes catalisadores estudados, e como se obtiveram resultados com espécies adsorvidas à superfície, não se podendo afirmar qual ou quais são esses compostos, prosseguiu-se o estudo dos mesmos por Espetroscopia de Infravermelho (DRIFT) com o objetivo de se identificar os mesmos através da análise da superfície dos catalisadores após as reações.

Os espectros de infravermelho que se encontram apresentados no Capítulo 10 (Anexo), foram obtidos após um ciclo de reação (foto)catalítica. Verifica-se que, na sua generalidade, as bandas de absorção dos catalisadores se mantiveram. Contudo, após análise e comparação dos espectros de infravermelho dos materiais obtidos antes e após catálise, verifica-se principalmente, o aparecimento de novos picos entre aproximadamente a gama de  $1000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes à zona característica de ligações C-C e C-H.

A análise por Espetroscopia de Infravermelho demonstrou-se ser mais complexa devido ao aparecimento de bandas de absorção do próprio catalisador em estudo e também, ligações resultantes da interação entre os produtos de reação, o agente oxidante TBHP e o substrato estudado, no nanomaterial após a reação.

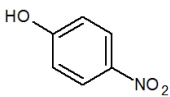
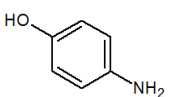
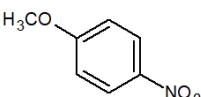
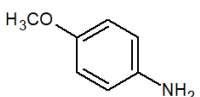
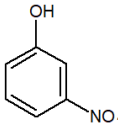
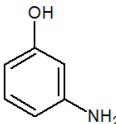
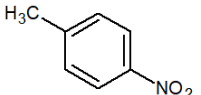
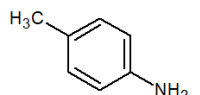
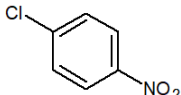
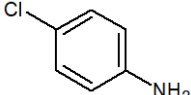
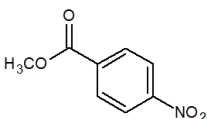
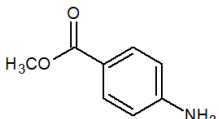
Após estes estudos, pode afirmar-se que os rendimentos para os produtos pretendidos em muitas das reações foram determinados por defeito, uma vez que, existe sempre uma pequena quantidade adsorvida na superfície dos nanomateriais após as reações de catálise.



Para além das reações de oxidação apresentadas anteriormente, os materiais HTNT, HTNT-B12, CoTNW, TiO<sub>2</sub>-B12, SnO<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>-HTNT foram também testados em ensaios de redução catalítica de compostos nitroaromáticos. Esta classe de substratos foi selecionada, para serem estudados, dada a sua importância em processos industriais de obtenção de aminas aromáticas.

Os substratos estudados nas reações de redução de compostos nitroaromáticos foram o *p*-nitrofenol, *p*-nitroanisole, *m*-nitrofenol, *p*-nitrotolueno, cloro-*p*-nitrobenzeno e metil-*p*-nitrobenzoílo, encontrando-se na Tabela 7.1 as respetivas estruturas e produtos finais esperados (aminas).

Tabela 7.1 - Estruturas dos substratos nitro e respetivos produtos de redução estudados.

Nitroílo	Amina	Nitroílo	Amina
<p><i>p</i>-nitrofenol</p> 	<p><i>p</i>-aminofenol</p> 	<p><i>p</i>-nitroanisole</p> 	<p><i>p</i>-aminoanisole</p> 
<p><i>m</i>-nitrofenol</p> 	<p><i>m</i>-aminofenol</p> 	<p><i>p</i>-nitrotolueno</p> 	<p><i>p</i>-aminotolueno</p> 
<p>cloro-<i>p</i>-nitrobenzeno</p> 	<p>cloro-<i>p</i>-anilina</p> 	<p>metil-<i>p</i>-nitrobenzoílo</p> 	<p>metil-<i>p</i>-aminobenzoato</p> 

Dadas as características óticas destes compostos na zona UV-vis, foi usada a espectrofotometria de UV-vis para avaliar a evolução temporal das reações estudadas.

Para devidamente ser compreendido o início e o fim das reações, foram previamente preparadas e analisadas soluções dos reagentes e produtos finais (aminas comerciais). Na Figura 7.1 são apresentados os espectros de absorção obtidos dessas soluções.

No caso dos substratos *p*-nitrofenol e *m*-nitrofenol foi ainda analisada uma terceira solução com o reagente intermediário obtido, o *p*-nitrofenolato e *m*-nitrofenolato, após a reação do composto nitro com o redutor utilizado, o NaBH<sub>4</sub>.

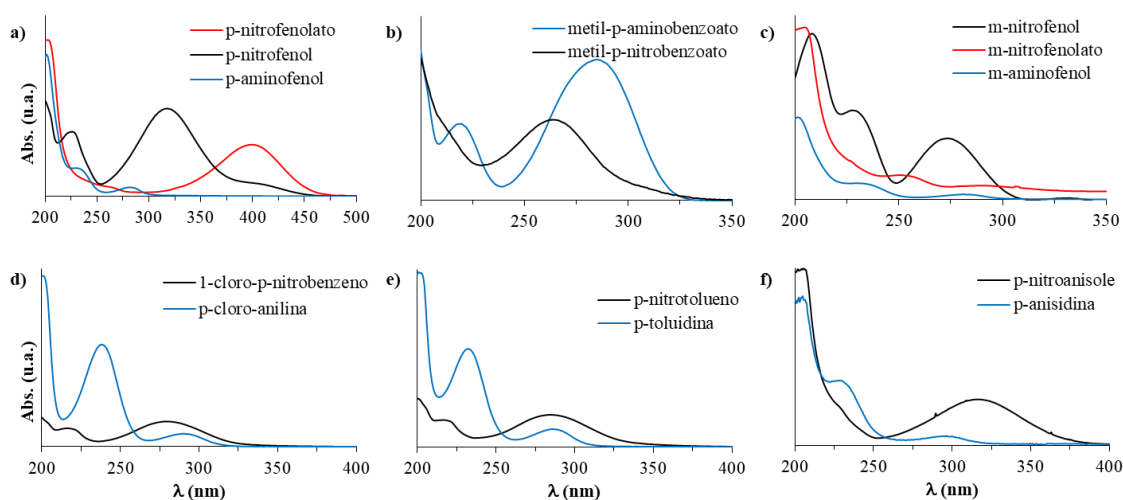


Figura 7.1 - Espectros de absorção UV-vis dos reagentes e respectivos produtos finais a) *p*-nitrofenol, b) metil-*p*-nitrobenzoílo, c) *m*-nitrofenol, d) cloro-*p*-nitrobenzeno, e) *p*-nitrotolueno e f) *p*-nitroanisole.

A Figura 7.1 a) apresenta o espectro do *p*-nitrofenol, com máximo de absorção a 317 nm. Após a adição do redutor  $\text{NaBH}_4$ , o máximo de absorção é observado a 400 nm. Foi também observada uma alteração da cor da solução do *m*- e *p*-nitrofenol após adição da solução de  $\text{NaBH}_4$ , passando de amarelo suave para amarelo intenso, o que se deve à formação de iões *p*-nitrofenolato em meio alcalino. Durante o ensaio catalítico, a cor amarela foi desaparecendo à medida que se obtinha a formação do *p*-aminofenol.

O substrato metil-*p*-nitrobenzoílo (Figura 7.1 b)) apresenta um máximo de absorção ao comprimento de onda de 263 nm. Após redução, é visível uma banda de maior intensidade correspondente ao máximo de absorção da amina a 285 nm.

Para o nitroílo *m*-nitrofenol, (Figura 7.1 c)), também é formado um composto intermediário após reação com o redutor  $\text{NaBH}_4$ , tal como descrito anteriormente. O espectro do substrato apresenta um máximo de absorvância a 274 nm que desaparece após a reação com o  $\text{NaBH}_4$  obtendo-se o *m*-nitrofenolato e após a redução a *m*-aminofenol, observando-se os picos a 255 nm e a 235 nm, respectivamente.

Na Figura 7.1 d) encontram-se os espectros correspondentes ao nitroílo cloro-*p*-nitrobenzeno e respectivo produto cloro-*p*-anilina. O espectro do substrato apresenta um máximo de absorvância a 281 nm. Quando é reduzido e se obtém o cloro-*p*-anilina, observa-se o aparecimento de uma banda com um máximo de absorvância a 232 nm.

Muito semelhante ao caso anterior, a solução inicial do *p*-nitrotolueno e produto final encontram-se apresentados na Figura 7.1 e), sendo observáveis máximos de absorção aos comprimentos de onda de 286 nm e 234 nm, respectivamente para antes e após a redução.

Na Figura 7.1 f) encontram-se os espectros UV-vis das soluções *p*-nitroanisole e *p*-anisidina. Existe uma diferença acentuada nos dois espectros, podendo observar-se dois máximos de absorção aos comprimentos de onda de 430 e 242 nm antes da redução e de 297 e 235 nm após a mesma.

Os nanomateriais testados como catalisadores nestas reações foram os apresentados anteriormente, HTNT, HTNT-B12, CoTNW,  $\text{TiO}_2$ -B12,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  e  $\text{MoS}_2$ -HTNT, no entanto, apenas os catalisadores que contêm  $\text{MoS}_2$  apresentaram atividade catalítica nas diferentes reações em estudo.

## 7.1 Reação de redução de compostos de nitroílo

Encontra-se apresentado na Figura 7.2, um esquema da reação de redução catalítica dos compostos de nitroílo às respectivas aminas.

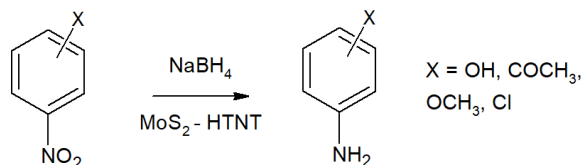


Figura 7.2 – Esquema de reação para a redução catalítica dos compostos de nitroílo.

Uma possível explicação do mecanismo de redução do composto nitro à correspondente amina na presença do redutor  $\text{NaBH}_4$ , envolve a transferência de prótons para o composto nitro e, posteriormente, a existência de um catalisador na solução que permite a formação da amina.<sup>113</sup>

Por exemplo, na redução do *p*-nitrofenol, é necessário a transferência eletrônica do íon dador  $\text{BH}_4^-$  que é adsorvido na superfície do catalisador. Posteriormente, o material utilizado como catalisador permite completar a redução do composto nitro para a amina correspondente.<sup>113</sup>

## 7.2 Reduções catalíticas de nitroílos

A redução de nitroílos foi primeiramente estudada sem adição de qualquer catalisador, tendo sido apenas adicionado à solução o redutor  $\text{NaBH}_4$ . Nestes ensaios não foi observada a formação dos respectivos produtos de reação, concluindo-se que sem a presença de um catalisador, os substratos não sofreram redução e consequentemente, não ocorreu a formação das aminas correspondentes.

As seguintes reações de redução foram realizadas com 5 mg de catalisador e 3 mL de uma mistura contendo uma solução 0,1 M do redutor  $\text{NaBH}_4$  e 3 mL de uma outra solução correspondente ao composto de nitroílo a reduzir ( $10^{-3}$  ou  $10^{-4}$  M, consoante o substrato).

O material  $\text{MoS}_2$  foi já testado anteriormente neste tipo de reações, tendo-se obtido com sucesso as aminas pretendidas. Assim, neste trabalho pretendeu-se alargar o estudo ao material  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$ , com o objetivo de se verificar se este apresentava vantagens neste tipo de reação.

Na Tabela 7.2 apresentam-se os tempos de reação para os substratos usados na presença de  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$  como catalisador.

Tabela 7.2 - Tempos de reação registados com base nas reações de redução decorridas com 5 mg do catalisador HTNT- $\text{MoS}_2$  à temperatura ambiente.

Substrato	Tempo de reação (min.)
<i>p</i> -nitrofenol	50
metil- <i>p</i> -nitrobenzoílo	5
<i>m</i> -nitrofenol	50
cloro- <i>p</i> -nitrobenzeno	30
<i>p</i> -nitroanisele	40
<i>p</i> -nitrotolueno	3

Pela análise da Tabela 7.2, verifica-se que foi possível conseguir, dependendo do substrato, tempos de reação entre 3 e 50 min. A redução catalítica mais rápida foi obtida para o substrato *p*-nitrotolueno, obtendo-se ao fim de 3 min a amina *p*-toluidina.

As amostras finais da reação foram recolhidas e analisadas por GC-MS de modo a verificar a seletividade das reações. Para todos os substratos, a seletividade foi de 100% com as exceções do *m*- e *p*-nitrofenol, não tendo sido possível identificar o pico referente ao produto de redução, o composto amina. Contudo, nos espectros UV-vis obtidos das reações de redução, não é observada nenhuma outra banda correspondente a outro produto, concluindo-se que as seletividades destas reações são também, muito provavelmente, de 100%.

Encontram-se apresentados de seguida, os espectros UV-vis obtidos das reações de redução catalítica dos substratos estudados, usando como catalisador a amostra MoS<sub>2</sub>-HTNT (Figura 7.3-Figura 7.8).

### 7.2.1 *p*-nitrofenol

Na Figura 7.3 é possível observar a evolução da reação de redução com o catalisador MoS<sub>2</sub>-HTNT ao longo do tempo, até à obtenção do produto amina correspondente, *p*-aminofenol.

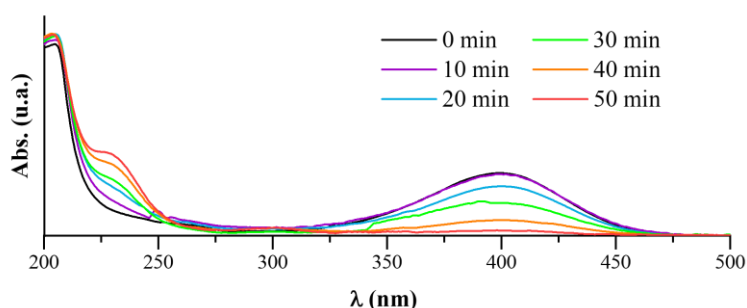


Figura 7.3 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do *p*-nitrofenol.

Uma vez que a reação do substrato *p*-nitrofenol com o agente redutor é imediata, pode observar-se no espectro a banda característica do *p*-nitrofenolato a 400 nm, produto intermediário dessa reação. Durante a redução do substrato, essa banda foi desaparecendo enquanto se observa o aparecimento de uma nova banda a 232 nm. Verifica-se que a redução total do *p*-nitrofenol a *p*-aminofenol demorou 50 min.

### 7.2.2 Metil-*p*-nitrobenzoílo

Na Figura 7.4 encontram-se os resultados referentes à redução do substrato metil-*p*-nitrobenzoílo a metil-*p*-aminobenzoato, na presença do catalisador MoS<sub>2</sub>-HTNT.

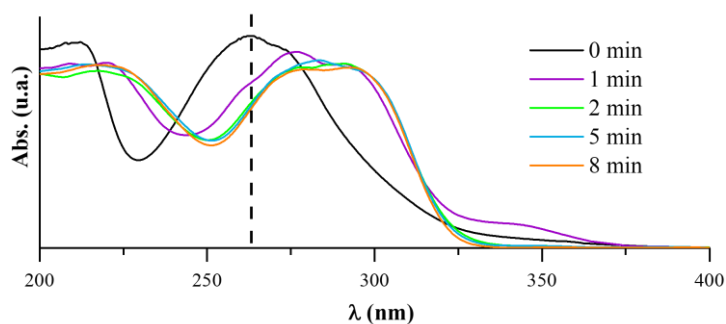


Figura 7.4 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do metil-*p*-nitrobenzoílo.

Pela análise da Figura 7.4, verifica-se a possibilidade da reação de redução do substrato metil-*p*-nitrobenzoílo não ter sido conseguida na totalidade. Apesar do máximo de absorção do substrato se observar a um comprimento de onda de 265 nm e, posteriormente ao fim de alguns minutos, se observar uma banda a 285 nm, poderá ainda existir metil-*p*-nitrobenzoílo em solução. Ao fim de 2 min deixam de se observar diferenças nos espectros obtidos.

### 7.2.3 *m*-nitrofenol

Na Figura 7.5 encontram-se os espectros correspondentes à evolução da reação de redução do substrato *m*-nitrofenol no respetivo produto pretendido, o *m*-aminofenol.

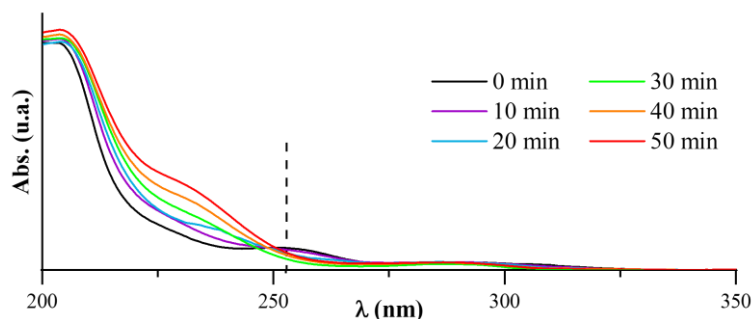


Figura 7.5 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do *m*-nitrofenol.

No caso deste substrato, também ocorre a formação do composto intermediário *m*-nitrofenolato, com uma absorção máxima aos comprimentos de onda de 253 nm. Na redução catalítica do *m*-nitrofenol a *m*-aminofenol observa-se inicialmente, uma banda a 253 nm. Após o início da reação observa-se o aparecimento de uma nova banda a 230 nm. Pode afirmar-se que, ao fim de 50 min de reação, o substrato *m*-nitrofenol foi totalmente reduzido.

## 7.2.4 Cloro-*p*-nitrobenzeno

Na Figura 7.6 encontram-se apresentados os resultados obtidos na evolução da reação de redução do substrato cloro-*p*-nitrobenzeno, à correspondente amina, cloro-*p*-anilina.

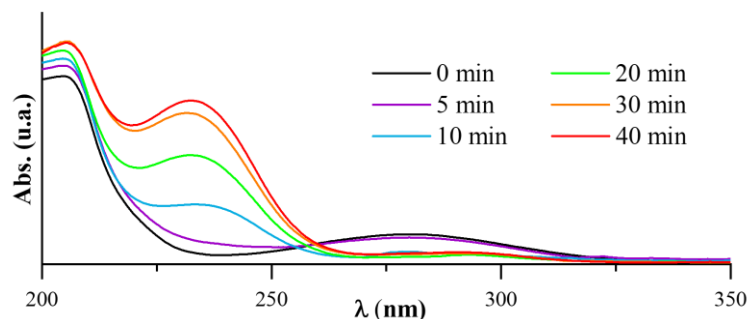


Figura 7.6 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do cloro-*p*-nitrobenzeno.

Nos espectros UV-vis apresentados, é possível observar o desaparecimento da banda a 280 nm e o concomitante aparecimento e aumento de uma banda a 233 nm, ao longo do tempo da reação de redução do substrato cloro-*p*-nitrobenzeno. Assim, o substrato foi totalmente reduzido à amina correspondente, cloro-*p*-anilina em 40 min de reação.

## 7.2.5 *p*-nitrotolueno

Para o substrato *p*-nitrotolueno pode-se observar que a evolução da reação de redução à respetiva amina ocorreu durante 5 min, encontrando-se apresentados na Figura 7.7 os espectros obtidos.

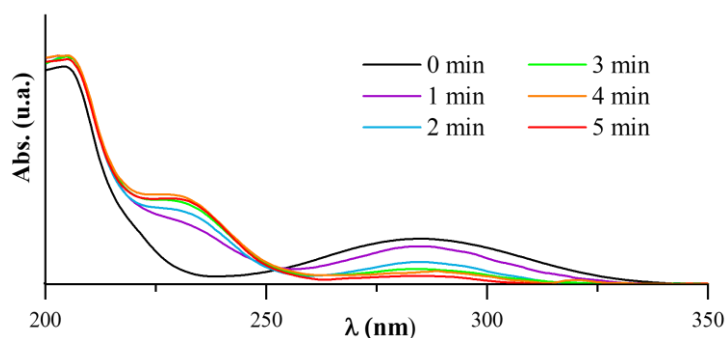


Figura 7.7 - Espectros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do *p*-nitrotolueno.

Nesta reação ocorre uma diminuição muito rápida da banda do substrato *p*-nitrotolueno, tendo este sido o substrato em que a redução ocorreu mais rapidamente com o catalisador MoS<sub>2</sub>-HTNT. Pode-se observar que existe o desaparecimento da banda inicial que se encontrava a 285 nm ao fim de 5 min de reação, verificando-se a formação de uma nova banda, da amina, a 228 nm.

### 7.2.6 *p*-nitroanisole

O estudo da reação de redução catalítica do *p*-nitroanisole a *p*-anisidina encontra-se na Figura 7.8.

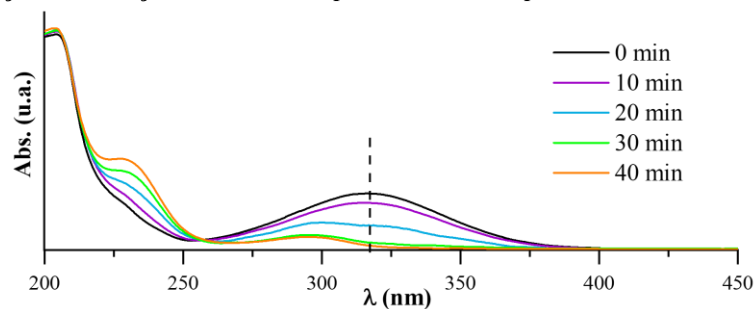


Figura 7.8 - Espetros de absorção obtido ao longo do tempo na reação de redução catalítica do *p*-nitroanisole.

O último substrato estudado neste tipo de reações foi o *p*-nitroanisole. Nesta reação ocorre uma diminuição da banda do substrato inicial, observada ao comprimento de onda de 315 nm, e a formação de uma nova banda a 295 nm. Por outro lado, também se observa a formação ao longo do tempo da reação, de uma segunda banda ao comprimento de onda de 228 nm, sendo uma alteração bastante acentuada. No entanto, a redução do *p*-nitroanisole foi conseguida, na totalidade, ao fim de 40 min de reação.

## 7.3 Comparação com outros catalisadores

Foi realizada uma comparação dos resultados obtidos com o catalisador sintetizado MoS<sub>2</sub>-HTNT com resultados descritos na literatura para outros compostos de MoS<sub>2</sub> e com o material MoS<sub>2</sub> testado anteriormente neste tipo de reações. Os únicos substratos para os quais se encontraram descritos na literatura estudos realizados anteriormente foram os *p*-nitrofenol, cloro-*p*-nitrobenzeno, *p*-nitroanisole e *p*-nitrotolueno.

Na Tabela 7.3 encontram-se apresentados os valores de tempo de reação de redução catalítica obtidos para os diferentes substratos estudados e compostos semelhantes contendo MoS<sub>2</sub> usados como catalisadores. Também se encontram registrados na Tabela 7.3 os valores de massa utilizada nos ensaios, o agente redutor utilizado e a temperatura.

Tabela 7.3 - Valores de tempo de redução de compostos nitro em diferentes condições de reação.

Substrato	Cat.	m (mg)	Redutor	Temp. (°C)	t (min.)	Ref.
<i>p</i> -nitrofenol	MoS <sub>2</sub> -HTNT	5	NaBH <sub>4</sub>	T.a.	50	Neste trabalho
	MoS <sub>2</sub>	5			120	114
	Pd/MoS <sub>2</sub>	1,5			12	60
	Pt/MoS <sub>2</sub>				10	
	Au/MoS <sub>2</sub>				10	
	Ag/MoS <sub>2</sub>				12	
	Co-doped MoS <sub>2</sub> (4,7%)	10			7	61
	MoS <sub>2</sub> -rGO (3:1) <sup>a)</sup>	16			16	62
	O-MoS <sub>2</sub>	20			60	63
cloro- <i>p</i> -nitrobenzeno	MoS <sub>2</sub> -HTNT	5	NaBH <sub>4</sub>	80	30	Neste trabalho
	O-MoS <sub>2</sub>	20	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		60	63
	MoS <sub>2</sub> @C <sup>b)</sup>	5	300		85	
<i>p</i> -nitroanisole	MoS <sub>2</sub> -HTNT	5	NaBH <sub>4</sub>	T.a.	40	Neste trabalho
	MoS <sub>2</sub>	5	90		114	
	O-MoS <sub>2</sub>	20	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	90	63	
	MoS <sub>2</sub> @C	5		80	300	85
<i>p</i> -nitrotolueno	MoS <sub>2</sub> -HTNT	5	NaBH <sub>4</sub>	T.a.	3	Neste trabalho
	MoS <sub>2</sub>	5	120		114	
	O-MoS <sub>2</sub>	20	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	60	63	
	MoS <sub>2</sub> @C	5		80	300	85

<sup>a)</sup> rGO – óxido de grafeno reduzido<sup>b)</sup> MoS<sub>2</sub>@C – carbono amorfo inserido nas intercamadas

Pela análise da Tabela 7.3, verifica-se que as velocidades de redução para o substrato *p*-nitrofenol foram todas mais rápidas, em comparação com os 50 min registados neste trabalho, para o catalisador MoS<sub>2</sub>-HTNT. No entanto, e de acordo com o que se encontra descrito na literatura, alguns dos ensaios de redução descritos foram realizados com uma quantidade de catalisador muito mais elevada, comparativamente à utilizada neste trabalho (5 mg).

Um outro fator que justifica a variação observada nos tempos de reação obtidos na redução do *p*-nitrofenol é o facto de nos trabalhos descritos terem sido depositadas nanopartículas de metais nobres (Pd, Pt, Au e Ag) na estrutura do MoS<sub>2</sub>. Assim, a capacidade de redução aumenta consideravelmente. Contudo, este trabalho apresenta uma inovação, uma vez que, não são usados metais nobres, muito mais dispendiosos e a diferença de tempo de reação é de aproximadamente 35 min entre estes trabalhos e o tempo obtido com o catalisador MoS<sub>2</sub>-HTNT preparado neste trabalho.

Em relação aos substratos cloro-*p*-nitrobenzeno, *p*-nitroanisole e *p*-nitrotolueno, os testes catalíticos descritos na literatura não são diretamente comparáveis, pois foram realizados com o material O-MoS<sub>2</sub>, em que se encontra oxigénio adsorvido na superfície, e com o MoS<sub>2</sub>-rGO, carbono amorfo inserido nas intercamadas, tendo sido utilizada a hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) como agente redutor.

Apesar das condições de reação e dos catalisadores serem diferentes, os ensaios realizados com 20 mg do catalisador O-MoS<sub>2</sub>, demoraram muito mais tempo a reduzir totalmente os substratos às respetivas aminas do que os resultados obtidos neste trabalho. Estes resultados demonstram que a modificação das nanopartículas de nanotubos de titanato com MoS<sub>2</sub> é vantajosa, neste contexto. Pode-se também observar que foram usadas 20 mg de catalisador e neste trabalho apenas foram usadas 5 mg, ou seja, um quarto da quantidade.



Em relação ao catalisador de carbono,  $\text{MoS}_2@\text{C}$ , a quantidade de catalisador usada foi a mesma que neste trabalho, no entanto, foi usada uma temperatura de 80 °C, tendo sido obtidos os produtos amina ao fim de apenas 300 min, ou seja, 5 h. Por comparação com o trabalho desenvolvido nesta dissertação, o catalisador de  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$  apresenta um desempenho mais promissor, uma vez que, não foi necessário usar temperatura para que ocorresse a reação e o tempo de reação foi muito inferior.

É ainda possível, pela análise da Tabela 7.3, comparar o tempo de reação obtido entre os catalisadores  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$  preparado neste trabalho e o  $\text{MoS}_2$  estudado anteriormente<sup>114</sup>, para a mesma quantidade de catalisador. Verifica-se que, para todas as reações estudadas, o catalisador HTNT- $\text{MoS}_2$ , nanotubos de titanato revestidos com o  $\text{MoS}_2$  apresenta-se como mais eficiente uma vez que os tempos de reação obtidos diminuíram consideravelmente quando comparados com os obtidos com  $\text{MoS}_2$ . As diferenças observadas são bastante evidentes, tendo-se obtido uma diminuição considerável do tempo de conversão total para o substrato *p*-nitrotolueno, obtendo-se 3 min com o catalisador  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$ , quando comparado com os 120 min obtidos com o  $\text{MoS}_2$ . Também para os substratos *p*-nitrofenol e *p*-nitroanisole foram obtidos os respetivos produtos de redução ao fim de menos de metade do tempo de reação quando foi utilizado o catalisador  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$ . Uma outra vantagem deste material é o facto de se terem obtidos valores de seletividade de 100% para todos os substratos estudados. Facto que não se verificou na reação de redução do *p*-nitrotolueno com o  $\text{MoS}_2$ .

Assim, é possível concluir que o material  $\text{MoS}_2\text{-HTNT}$  preparado e estudado neste trabalho apresenta vantagens nas reações de redução de compostos de nitroflo às respetivas aminas. O estudo apresentado permitiu demonstrar que com este catalisador é possível converter totalmente os substratos referidos com seletividade de 100%, sem o recurso a materiais e/ou reagentes dispendiosos, obtendo-se os produtos pretendidos ao fim de um curto tempo de reação.

O objetivo deste trabalho consistiu em estudar a aplicabilidade de diversas nanoestruturas de titanato lamelares, tais como HTNT, HTNT-B12 e HTNT-MoS<sub>2</sub> e ainda, das partículas de MoS<sub>2</sub>, em reações catalíticas de oxidação-redução. Para tal, foram realizados ensaios de (foto)oxidação catalítica do substrato álcool benzílico a benzaldeído e de diversos sulfuretos aos respetivos sulfóxidos. De forma a alargar a aplicabilidade destes nanomateriais, foram também efetuados ensaios de redução catalítica de diferentes compostos de nitroílo.

Os materiais HTNT, HTNT-B12, MoS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>-HTNT foram sintetizados e caracterizados através das técnicas de DRX, DRUV/visível e DRIFT. Da análise dos resultados de caracterização, foi possível concluir que a síntese destes materiais foi levada a cabo com sucesso. Pela análise dos resultados de DRUV/visível, pode-se concluir que os nanomateriais HTNT e HTNT-B12 absorvem maioritariamente na zona UV, com uma pequena absorção por parte da amostra HTNT-B12 na zona do visível, devendo-se à sua cor rosada. As amostras de MoS<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>-HTNT apresentam uma cor negra escura, tendo sido obtida uma absorção na zona do visível, e os espetros de absorção apresentam-se muito semelhantes para ambas as amostras.

Em complemento aos materiais sintetizados, foram também estudados os nanomateriais CoTNW, TiO<sub>2</sub>-B12, SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> e Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, previamente preparados e caracterizados.

Todos os materiais referidos foram estudados em reações de oxidação do álcool benzílico, nas quais foram variadas as condições de reação, nomeadamente solvente, temperatura e a quantidade estequiométrica de substrato:agente oxidante (TBHP). Na generalidade, os resultados demonstraram ser pouco promissores para a obtenção de benzaldeído, o que se deveu, principalmente, ao facto de serem reações pouco seletivas. Os catalisadores que apresentaram um desempenho catalítico mais promissor foram o HTNT-B12 e o TiO<sub>2</sub>-B12, tendo-se obtido um rendimento para o benzaldeído de 70 e 67%, respetivamente. No caso do material HTNT-B12, o melhor resultado foi obtido na reação realizada em ACN à temperatura de 80 °C e com a razão 1:2 de substrato:TBHP. No caso do material TiO<sub>2</sub>-B12, a reação foi também realizada com ACN a 80 °C, mas com metade da quantidade de TBHP, tendo-se obtido valores de seletividade para o benzaldeído de 100%.

Nos ensaios de oxidação dos sulfuretos de MF, EF e DF, os resultados mais promissores foram obtidos com os catalisadores contendo Mo, tendo-se obtido com o material MoS<sub>2</sub> valores de rendimento e seletividade muito elevados para os três substratos, nas reações realizadas à temperatura ambiente, e com a razão estequiométrica de substrato:oxidante de 1:1, ao fim de 1 h. Estas condições de reação permitiram obter um rendimento de 94% e 93%, e seletividade de 99 e 97%, para o MF sulfóxido e DF sulfóxido respetivamente.

As reações de redução de compostos de nitroílo foram também estudadas com os mesmos materiais, contudo, apenas o material HTNT-MoS<sub>2</sub> apresentou atividade catalítica para a obtenção das respetivas aminas. O estudo foi realizado tendo em atenção as condições de um trabalho realizado anteriormente com o material MoS<sub>2</sub>, tendo-se obtido ao fim de apenas alguns minutos uma conversão total à amina pretendida. Assim a conversão foi mais rápida com o catalisador MoS<sub>2</sub>-HTNT quando comparado com os resultados já obtidos anteriormente. Dos substratos estudados, a reação mais rápida foi a realizada com o substrato *p*-nitrotolueno, tendo sido obtida a amina em 3 min.

Quanto à recuperação dos catalisadores estudados, serão necessários mais estudos para se avaliar a possibilidade da sua reutilização, visto que dos materiais recuperados e analisados, verificou-se que após as reações catalíticas, uma pequena parte dos produtos obtidos ficou adsorvida na superfície dos nanomateriais.

No seguimento das conclusões finais deste trabalho, é possível apontar alguns tópicos para uma abordagem futura.

## **8.1 Perspetivas Futuras**

- Uma vez que se verificou que alguns dos reagentes e produtos das reações de catálise (benzaldeído, ácido benzoico, N-TBA e sulfóxidos) ficaram adsorvidos na superfície dos catalisadores após as reações, deve procurar-se uma solução para se concretizar a otimização dos resultados de rendimento e seletividade obtidos.
- Ainda quanto à transformação do álcool benzílico a benzaldeído, verificou-se a sobreoxidação em diversos casos, nas diferentes condições estudadas. Terão que ser realizados mais estudos de forma a otimizar o processo, possibilitando a obtenção de reações mais seletivas.
- Após uma melhoria significativa das condições de reação e, consequentemente, na obtenção de rendimentos e seletividades mais promissores, terão que ser realizados estudos de reutilização dos materiais para se tentar suscitar algum interesse industrial nestes catalisadores. A estabilidade e eficiência dos materiais terá também que ser avaliada através de ensaios sucessivos a diferentes condições de reação.
- Por fim, terá que ser considerada a possibilidade destes nanomateriais serem aplicados noutro tipo de reações. Alguns exemplos poderão ser levados a cabo, tais como estudos catalíticos e fotocatalíticos de outros substratos, nomeadamente, de epóxidos e outros álcoois alílicos aromáticos. Também poderá ser interessante avaliar a possibilidade de utilizar outras fontes de radiação como por exemplo radiação solar.

1. Lefferts, L.; Hanefeldm U. (editores); Introduction, *Catalysis: An Integrated Textbook for Students*, 1ªedição, Wiley -VCH Verlag CmbH, & Co. KGaA, Weinheim, 1-38, **2018**.
2. Rothenberg, G.; Introduction, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, E. Valdez, P. Sound Wiley -VCH Verlag CmbH, & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
3. Hagen, J.; Introduction, *Industrial Catalysis, A Practical Approach*, 3ªedição, Wiley -VCH Verlag CmbH, & Co. KGaA, Weinheim, **2015**.
4. Sheldon, R.; Arends, I.; Dijksman, A.; *New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis*, *Catalysis Today*, **2000**, 57, 157-166.
5. Ali, E.; Rahman, M.; Sarkar, S.; Hamid, S.; *Heterogeneous Metal Catalysts for Oxidation Reactions*, *Journal of Nanomaterials*, **2014**, 1, 1-23.
6. Li, A.; Li, M.; Zhang, S.; Liu, X.; Zhu, X.; Ge, Q.; Wang, H.; *Tuning Sn-Cu Catalysis for Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> on Partially Reduced Oxides SnOx-CuOx-Modified Cu Electrodes*, *Catalysts*, **2019**, 9, 476, 1-13.
7. Inoue, T.; Tomishige, K.; Iwasawa, Y.; *Characterization of Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts and the role of Sn in NO-hydrocarbon reactions*, *Journal of the Chemical Society*, **1996**, 92, 461-467.
8. Nikolla, E.; Schwank, J.; Linic, S.; *Comparative study of the kinetics of methane steam reforming on supported Ni and Sn/Ni alloy catalysts: The impact of the formation of Ni alloy on chemistry*, *Journal of Catalysis*, **2009**, 263, 220-227.
9. Tang, Z.; Fiorilli, S.; Heeres, H.; Pescarmona, P.; *Multifunctional Heterogeneous Catalysts for the Selective Conversion of Glycerol into Methyl Lactate*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2018**, 6, 10923-10933.
10. Khusnutdinov, R.; Oshnyakova, T.; Dzhemilev, U.; *Molybdenum compounds in organic synthesis*, *Russian Chemical Reviews*, **2017**, 86, 128-163.
11. International Molybdenum Association, Molybdenum compounds in catalysts, <https://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-chemistry-uses/catalysts.php> (consultado a 29 de Maio de 2019).
12. Munteanu, C.; Caldararu, M.; Bratan, V.; Yetisemiyen, P.; Karakas, G.; Ionescu, N.; *Electrical and catalytic properties of SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> measured in operando conditions*, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **2012**, 105, 13-22.
13. Bagheri, S.; Julkapli, N.; Hamid, S.; *Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis*, *The Scientific World Journal*, **2014**, 2014, 1-21.

14. Herrmann, J.; *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*, Catalysis Today, **1999**, 53, 115-129.
15. Figueiredo, J.; Pereira, M.; Faria, J. (editores); Homogeneous Photocatalysis, *Catalysis from Theory to Applications, An Integrated Course*, Burrows, H.; Monteiro, C.; Azenha, M., Coimbra, **2008**.
16. Tan, J.; Zheng, T.; Yu, Y.; Xu, K.; *TBHP-promoted direct oxidation reaction of benzylic C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-H bonds to ketones*, RSC Advances, **2017**, 7, 15176.
17. Dworakowska, S.; Pisarek, U.; Bednarz, S.; Bogdal, D.; *Oxidation reactions using tert-butyl hydroperoxide/d-metal chlorides systems with aid of microwaves*, **2012**. Abstract from 16 International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry November 2012.
18. Franz, G.; Sheldon, R.; *Oxidation*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
19. Jha, A.; Mhamane, D.; Suryawanshi, A.; Joshi, S.; Shaikh, P.; Biradar, N.; Ogale, S.; Rode, C.; *Triple nano-composites of CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and reduced graphene oxide for oxidation of aromatic alcohols*, Catalysis Science & Technology, **2014**, 4, 1771-1778.
20. Pina, C.; Falletta, E.; Rossi, M.; *Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold-copper catalyst*, Journal of Catalysis, **2008**, 260, 384-386.
21. Al-Saeedi, S.; Abdel-Rahman, L.; Abu-Dief, A.; Abdel-Fatah, S.; Alotaibi, T.; Alsalmeh, A.; Nafady, A.; *Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol Using Nanosized Cu/Ni Schiff-Base Complexes and Their Metal Oxide Nanoparticles*, Catalysts, **2018**, 8, 452, 1-14.
22. Frija, L.; Alegria, E.; Sutradhar, M.; Cristiano, M.; Ismael, A.; Kopylovich, M.; Pombeiro, A.; *Copper(II) and cobalt(II) tetrazole-saccharinate complexes as effective catalysts for oxidation of secondary alcohols*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2016**, 425, 283-290.
23. Mahdavi, V.; Mardani, M.; *Selective oxidation of benzyl alcohol with tert-butyl hydroperoxide catalysed via Mn (II) 2, 2-bipyridine complexes immobilized over the mesoporous hexagonal molecular sieves (HMS)*, Journal Chemistry of Sciences, **2012**, 124, 1107-1115.
24. Abdel-Rahman, L.; Abu-Dief, A.; Adam, M.; Hamdam, S.; *Some New Nano-sized Mononuclear Cu(II) Schiff Base Complexes: Design, Characterization, Molecular Modeling and Catalytic Potentials in Benzyl Alcohol Oxidation*, Catalysis Letters, **2016**, 146, 1373-1396.
25. Cordoba, M.; Miranda, C.; Lederhos, C.; Coloma-Pascual, F.; Ardila, A.; Fuentes, G.; Pouilloux, Y.; Ramirez, A.; *Catalytic Performance of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on Different Activated Carbon Supports in the Benzyl Alcohol Oxidation*, Catalysts, **2017**, 7, 384, 1-12.
26. Xie, J.; Yin, K.; Serov, A.; Artyushkova, K.; Pham, H.; Sang, X.; Unocic, R.; Atanassov, P.; Datye, A.; Davis, R.; *Selective Aerobic Oxidation of Alcohols over Atomically dispersed Non-Precious Metal Catalysts*, ChemSusChem, **2016**, 10, 359-362.
27. Mazilu, M.; *Simultaneous hplc UV-vis identification and quantification of cyanocobalamine (vitamine b12), benzyl alcohol, chloramphenicol, prednisolone, tylosin a, tylosin b, tylosin c and*

*tylosin d in finished pharmaceutical product c.t.p.12.*, International Journal of Current Research, **2015**, 7, 16805-16810.

28. Labulo, A.; Omondi, B.; Nyamori, V.; *Suzuki–Miyaura reaction and solventfree oxidation of benzyl alcohol by Pd/nitrogen-doped CNTs catalyst*, Journal of Materials Science, **2018**, 53, 15817-15836.
29. Skupien, E.; Berger, R.; Santos, V.; Gascon, J.; Makke, M.; Kreutzer, M.; Kooyman, P.; Moulijn, J.; Kapteijn, F.; *Inhibition of a Gold-Based Catalyst in Benzyl Alcohol Oxidation: Understanding and Remediation*, Catalysts, **2014**, 4, 89-115.
30. Tamizhdurai, P.; Sakthinathan, S.; Krishnan, P.; Ramesh, A.; Mangesh, V.; Abilarasu, A.; Narayanan, S.; Shanthi, S.; Chiu, T.; *Catalytic activity of ratio-dependent SBA-15 supported zirconia catalysts for highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde and environmental pollutant heavy metal ions detection*, Journal of Molecular Structure, **2019**, 1176, 650-661.
31. Wu, Y.; Sun, Y.; Guo, W.; Zhao, Z.; Niu, S.; Huang, X.; Xu, S.; Lin, T.; Shao, L.; *Pd nanoparticles on carbon layer wrapped 3D TiO<sub>2</sub> as efficient catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol*, Chemical Physics Letters, **2018**, 712, 149-154.
32. Jeyakumar, K.; Chand, D.; *Molybdenum(VI) Dichloride Dioxide/Copper(II) Perchlorate: An Efficient Bimetallic Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols*, The Open Catalysis Journal, **2008**, 1, 6-10.
33. Boruah, J.; Das, S.; *Solventless, selective and catalytic oxidation of primary, secondary and benzylic alcohols by a Merrifield resin supported molybdenum(VI) complex with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant*, RSC Advances, **2018**, 8, 34491-34504.
34. Dehbashi, M.; Aliahmad, M.; Reza, M.; Ghashang, M.; *SnO<sub>2</sub> nanoparticles: preparation and evaluation of their catalytic activity in the oxidation of aldehyde derivatives to their carboxylic acid and sulfides to sulfoxide analogs*, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, **2013**, 188, 864-872.
35. Javadi, M.; Moghadam, M.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Tangestaninejad, S.; Mirkhani, V.; Kargar, H.; Tahir, M.; *Oxidation of alkenes and sulfides catalyzed by a new binuclear molybdenum bis-oxazoline complex*, Polyhedron, **2014**, 72, 19-26.
36. Rowe, R.; Sheskey, P.; Quinn, M. (editores), Dimethyl Sulfoxide, *Handbook of Pharmaceutical Excipients*, 6ª edição, Pharmaceutical Press and the American Pharmacists Association, 238, **2009**.
37. Liu, A.; Zhu, M.; Dai, B.; Tong, Y.; Zhu, M.; *A novel high-performance SnO<sub>2</sub> catalyst for oxidative desulfurization under mild conditions*, Applied Catalysis A: General, **2019**, 583, 117134.

38. Kawamura, K.; Yasuda, T.; Hatanaka, T.; Hamahiga, K.; Matsuda, N.; Ueshima, M.; Nakai, K.; *Oxidation of aliphatic alcohols and benzyl alcohol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under the hydrothermal conditions in the presence of solid-state catalysts using batch and flow reactors*, Chemical Engineering Journal, **2016**, 285, 49-56.
39. Kupwade, R.; *A Concise Review on Synthesis of Sulfoxides and Sulfones with Special Reference to Oxidation of Sulfides*, Journal of Chemical Reviews, **2019**, 1, 99-113.
40. Jeyakumar, K.; Chand, D.; *Selective oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones at room temperature using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a Mo(VI) salt as catalyst*, Tetrahedron Letters, **2006**, 47, 4573-4576.
41. Bravo, A.; Dordi, B.; Fontana, F.; Minisci, F.; *Oxidation of Organic Sulfides by Br<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Electrophilic and Free-Radical Processes*, Journal of Organic Chemistry, **2001**, 66, 3232-3234.
42. Behling, R.; Chatel, G.; Valange, S.; *Sonochemical oxidation of vanillyl alcohol to vanillin in the presence of a cobalt oxide catalyst under mild conditions*, Ultrasonics Sonochemistry, **2017**, 36, 27-35.
43. Augugliaro, V.; Camera-Roda, G.; Loddo, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Parrino, F.; Puma, M.; *Synthesis of vanillin in water by TiO<sub>2</sub> photocatalysis*, Applied Catalysis B: Environmental, **2012**, 111-112, 555-561.
44. Liang, H.; Jia, Z.; Zhang, H.; Wang, X.; Wang, J.; *Photocatalysis oxidation activity regulation of Ag/TiO<sub>2</sub> composites evaluated by the selective oxidation of Rhodamine B*, Applied Surface Science, **2017**, 422, 1-10.
45. Hosseini, S.; Amoozadeh, A.; *Nano-TiO<sub>2</sub>-P25-SO<sub>3</sub>H as a new and robust photo-catalyst: The acceleration effect of selective oxidation of aromatic alcohols to aldehydes under blue LED irradiation*, Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, **2018**, 364, 516-523.
46. Sudha, D.; Sivakumar, P.; *Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts*, Chemical Engineering and Processing, **2015**, 97, 112-133.
47. Tang, L.; Nguyen, V.; Lee, Y.; Kim, J.; Shim, J.; *Photocatalytic activity of reduced graphene oxide/SnO<sub>2</sub> nanocomposites prepared in ionic liquid*, Synthetic Metals, **2015**, 201, 54-60.
48. Huy, T.; Phat, B.; Kang, F.; Wang, Y.; Liu, S.; Thi, C.; You, S.; Chang, G.; Viet, P.; *SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube heterojunction: The first investigation of NO degradation by visible light-driven photocatalysis*, Chemosphere, **2019**, 215, 323-332.
49. Liu, Y.; Zhang, P.; Tian, B.; Zhang, J.; *Core–Shell Structural CdS@SnO<sub>2</sub> Nanorods with Excellent Visible-Light Photocatalytic Activity for the Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde*, ACS Applied Materials & Interfaces, **2019**, 7, 13849-13858.
50. Ali, A.; Ismail, A.; Najmy, R.; Al-Hajry, A.; *Preparation and characterization of ZnO–SiO<sub>2</sub> thin films as highly efficient photocatalyst*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2014**, 275, 37-46.

51. Omidi, A.; Habibi-Yangjeh, A.; Pirhashemi, M.; *Application of ultrasonic irradiation method for preparation of ZnO nanostructures doped with Sb<sup>+3</sup> ions as a highly efficient photocatalyst*, Applied Surface Science, **2013**, 276, 468-475.
52. Kim, S.; Lee, Y.; Kim, B.; Seo, S.; Park, S.; Jung, S.; *Photocatalytic Activity of Titanate Nanotube Powders in a Hybrid Pollution Control System*, International Journal of Photoenergy, **2012**, 2012, 1-6.
53. Bavykin, D.; Kulak, A.; Shvalagin, V.; Andryushina, N.; Stoyuk, O.; *Photocatalytic properties of rutile nanoparticles obtained via low temperature route from titanate nanotubes*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2011**, 218, 231-238.
54. Zhang, L.; Wen, X.; Ma, Z.; Zhang, L.; Sha, X.; He, H.; Zeng, T.; Wang, Y.; Chen, J.; *Study on the NO removal efficiency of the lignite pyrolysis coke catalyst by selective catalytic oxidation method*, PLOS ONE, **2017**, 8, 12, e0182424.
55. Mali, M.; *Highly Selective Catalytic Reduction of Nitroarenes over Heterogeneous Transition Metal Catalysts: Nano-Catalysts—the New Challenges*, Synthesis and Catalysis, **2017**, 2, 1-8.
56. Srivastava, S.; Dagur, M.; Ali, A.; Gupta, R.; *Trinuclear {Co<sup>2+</sup>–M<sup>3+</sup>–Co<sup>2+</sup>} complexes catalyze reduction of nitro compounds*, Dalton Transactions, **2015**, 44, 17453-17461.
57. Begum, R.; Reham, R.; Farooqi, Z.; Butt, Z.; Ashraf, S.; *Physical chemistry of catalytic reduction of nitroarenes using various nanocatalytic systems: past, present, and future*, Journal of Nanoparticle Research, **2016**, 18, 231-255.
58. Jagadeesh, R.; Surkus, A.; Junge, H.; Pohl, M.; Radnik, J.; Rabeah, J.; Huan, H.; Schünemann, V.; Brückner, A.; Beller, M.; *Nanoscale Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines*, Science, **2013**, 342, 1073-1076.
59. Shifu, C.; Huaye, Z.; Xiaoling, Y.; Wei, L.; *Photocatalytic Reduction of Nitro Compounds Using TiO<sub>2</sub> Photocatalyst by UV and Vis Dye-sensitized Systems*, Chinese Journal of Chemistry, **2011**, 29, 399-404.
60. Qiao, X.; Zhang, Z.; Tian, F.; Hou, D.; Tian, Z.; Li, D.; Zhang, Q.; *Enhanced Catalytic Reduction of p-Nitrophenol on Ultrathin MoS<sub>2</sub> Nanosheets Decorated with Noble Metal Nanoparticles*, Crystal Growth & Design, **2017**, 17, 3538-3547.
61. Nethravathi, C.; Prabhu, J.; Lakshmipriya, S.; Rajamathi, M.; *Magnetic Co-Doped MoS<sub>2</sub> Nanosheets for Efficient Catalysis of Nitroarene Reduction*, ACS Omega, **2017**, 2, 5891-5897.
62. Jeffery, A.; Rao, S.; Rajamathi, M.; *Preparation of MoS<sub>2</sub>-reduced graphene oxide (rGO) hybrid paper for catalytic applications by simple exfoliation-costacking*, Carbon, **2017**, 112, 8-16.
63. Zhang, C.; Zhang, Z.; Wang, X.; Li, M.; Lu, J.; Si, R.; Wang, F.; *Transfer hydrogenation of nitroarenes to arylamines catalysed by an oxygen-implemented MoS<sub>2</sub> catalyst*, Applied Catalysis A: General, **2016**, 525, 85-93.



64. Silva, T.; Silvestre, A.; Rocha, B.; Nunes, M.; Monteiro, O.; Martins, L.; *Enhancing alkane oxidation using Co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles as catalysts*, Catalysis Communications, **2017**, 96, 19-22.
65. Ylhäinen, E.; Nunes, M.; Silvestre, A.; Monteiro, O.; *Synthesis of titanate nanostructures using amorphous precursor material and their adsorption/photocatalytic properties*, Journal of Materials Science, **2012**, 47, 4305-4312.
66. Bavykin, D.; Friedrich, J.; Walsh, F.; *Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications*, Advanced Materials, **2006**, 18, 2807-2824.
67. Ferreira, V.; Monteiro, O. C.; *Synthesis and properties of Polythionine/Co-doped titanate nanotubes hybrid materials*, Electrochimica Acta, **2013**, 113, 817-824.
68. Mao, Y.; Wong, S.; *Size- and Shape-Dependent Transformation of Nanosized Titanate into Analogous Anatase Titania Nanostructures*, Journal of the American Chemical Society, **2006**, 128, 8217-8226.
69. Scarpelli, F.; Mastropietro, T.; Poerio, T.; Godbert, N.; *Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films: State of the Art*. In *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, Yang, D.; Eds.; IntechOpen, **2018**, 57-80.
70. Li, A.; Xu, W.; Wang, G.; Wang, X.; *Novel strategy for molybdenum disulfide nanosheets grown on titanate nanotubes for enhancing the flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin*, Journal of Applied Polymer Science, **2018**, 46064, 1-12.
71. Yang, X.; Wu, S.; Hu, J.; Fu, X.; Peng, L.; Kan, Q.; Huo, Q.; Guan, J.; *Highly efficient N-doped magnetic cobalt-graphene composite for selective oxidation of benzyl alcohol*, Catalysis Communications, **2016**, 87, 90-93.
72. Nie, R.; Shi, J.; Du, W.; Ning, W.; Hou, Z.; Xiao, F.; *A sandwich N-doped graphene/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid: an efficient catalyst for selective oxidation of olefins and alcohols*, Journal of Materials Chemistry A, **2013**, 1, 9037-9045.
73. Li, M.; Wu, S.; Yang, X.; Hu, J.; Peng, L.; Bai, L.; Huo, Q.; Guan, J.; *Highly efficient single atom cobalt catalyst for selective oxidation of alcohols*, Applied Catalysis A, General, **2017**, 543, 61-66.
74. Giedyk, M.; Golszewska, K.; Gryko, D.; *Vitamin B12 catalysed reactions*, Chemical Society Reviews, **2015**, 44, 3391-3404.
75. Shaabani, A.; Vahid, A.; Shaabani, S.; Mohammadian, R.; Nazeri, M.; Nejad, M.; *Vitamin B12 supported on graphene oxide: As a bio-based catalyst for selective aerobic oxidation of alcohols*, Applied Organometallic Chemistry, **2018**, 32, e4510.
76. Kamiuchi, N.; Mitsui, T.; Yamaguchi, N.; Muroyama, H.; Matsui, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K.; *Activation of Pt/SnO<sub>2</sub> catalyst for catalytic oxidation of volatile organic compounds*, Catalysis Today, **2010**, 157, 415-419.

77. Mai, L.; Yang, F.; Zhao Y.; Xu, X.; Xu, L.; Xu, B.; Luo, Y.; Liu, H.; *Molybdenum oxide nanowires: synthesis & properties*, Materials Today, **2011**, 14, 7-8.
78. Moreno, J.; Iglesias, J.; Melero, J.; *Mo(VI) Complexes Immobilized on SBA-15 as an Efficient Catalyst for 1-Octene Epoxidation*, Catalysts, **2017**, 7, 1-15.
79. Jeyakumar, K.; Chand, D.; *Application of molybdenum(VI) dichloride dioxide ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ) in organic transformations*, Journal of Chemical Sciences, **2009**, 121, 111-123.
80. Maurya, M.; Dhaka, S.; Avecilla, F.; *Oxidation of secondary alcohols by conventional and microwave-assisted methods using molybdenum complexes of ONO donor ligands*, New Journal of Chemistry, **2015**, 39, 2130-2139.
81. Shen, Y.; Jiang, P.; Wai, P.; Gu, Q.; Zhang, W.; *Recent Progress in Application of Molybdenum-Based Catalysts for Epoxidation of Alkenes*, Catalysts, **2019**, 9, 1-27.
82. Thiruvengadam, P.; Chand, D.; *Oxidomolybdenum based catalysts for sulfoxidation reactions: A brief Review*, Journal of the Indian Chemical Society, **2018**, 95, 781-788.
83. Chakravarthy, R.; Ramkumar, V.; Chand, D.; *A molybdenum based metallomicellar catalyst for controlled and selective sulfoxidation reactions in aqueous medium*, Green Chemistry, **2014**, 16, 2190-2196.
84. Ahmed, K.; Saikia, G.; Begum, P.; Gogoi, S.; Sharma, M.; Talukdar, H.; Islam, N.; *Selective and Green Sulfoxidation in Water using a New Chitosan Supported Mo(VI) Complex as Heterogeneous Catalyst*, Chemistry Select, **2018**, 3, 12563-12575.
85. Wang, J.; Zhang, Y.; Diao, J.; Zhang, J.; Liu, H.; Su, D.; *A  $\text{MoS}_2$  nanocatalyst with surface-enriched active sites for the heterogeneous transfer hydrogenation of nitroarenes*, Chinese Journal of Catalysis, **2018**, 39, 79-87.
86. Sadhanala, H.; Senapati, S.; Harika, K.; Nanda, K.; Gedanken, A.; *Green synthesis of  $\text{MoS}_2$  nanoflowers for efficient degradation of methylene blue and crystal violet dyes under natural sun light conditions*, New Journal of Chemistry, **2018**, 42, 14318-14324.
87. Zhou, J.; Lan, X.; Ren, P.; Zhang, Q.; Song, Y.; Chen, X.; *Synthesis and Characterization of Flower-sphere  $\text{MoS}_2$* , Materials Science Forum, **2011**, 695, 429-432.
88. Yang, Y.; Tye, C.; Smith, K.; *Influence of  $\text{MoS}_2$  catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols*, Catalysis Communications, **2008**, 9, 1364-1368.
89. Gao, Q.; Giordano, C.; Antonietti, M.; *Biomimetic Oxygen Activation by  $\text{MoS}_2/\text{Ta}_3\text{N}_5$  Nanocomposites for Selective Aerobic Oxidation*, Angewandte Chemie International Edition, **2012**, 51, 11740-11744.
90. Benck, J.; Chen, Z.; Kuritzky, L.; Forman, A.; Jaramillo, T.; *Amorphous Molybdenum Sulfide Catalysts for Electrochemical Hydrogen Production: Insights into the Origin of their Catalytic Activity*, ACS Catalysis, **2012**, 2, 1916-1923.

91. Mao, J.; Wang, Y.; Zheng, Z.; Deng, D.; *The rise of two-dimensional MoS<sub>2</sub> for catalysis*, *Frontiers of Physics*, **2018**, 13, 1-19.
92. Li, Z.; Zhang, D.; Ma, J.; Wang, D.; Xie, C.; *Fabrication of MoS<sub>2</sub> microflowers for hydrogenation of nitrobenzene*, *Materials Letters*, **2018**, 213, 350-353.
93. Li, H.; Wang, L.; Dai, Y.; Pu, Z.; Lao, Z.; Chen, Y.; Wang, M.; Zheng, X.; Zhu, J.; Zhang, W.; Si, R.; Ma, C.; Zeng, J.; *Synergetic interaction between neighbouring platinum monomers in CO<sub>2</sub> hydrogenation*, *Nature Nanotechnology*, **2018**, 13, 411-417.
94. Fernandes, C.; Capelli, S.; Vaz, P.; Nunes, C.; *Highly selective and recyclable MoO<sub>3</sub> nanoparticles in epoxidation catalysis*, *Applied Catalysis A: General*, **2015**, 504, 344-350.
95. Barrocas, B.; Neves, M.; Oliveira, M.; Monteiro, O.; *Enhanced photocatalytic degradation of psychoactive substances using amine-modified elongated titanate nanostructures*, *Environmental Science Nano*, **2018**, 5, 350-361.
96. Silva, T.; Diniz, J.; Paixão, L.; Vieira, B.; Barrocas, B.; Nunes, C.; Monteiro, O.; *Novel titanate nanotubes-cyanocobalamin materials: Synthesis and enhanced photocatalytic properties for pollutants removal*, *Solid State Sciences*, **2017**, 63, 30-41.
97. Bunaciu, A.; Udristioiu, E.; Aboul-Enein, H.; *X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications*, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **2015**, 45, 289-299.
98. Seyfoth, J.; *Scanning Electron Microscopy (SEM): An Introduction to the use of SEM for characterizing the Surface Topology and Composition of Matter with Further Applications*, *Experimental Techniques In Condensed Matter Physics*, **2015**.
99. Mirabella, F.; *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1998.
100. Chauhan, A.; Goyal, M.; Chauhan, P.; *GC-MS Technique and its Analytical Applications in Science and Technology*, *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, **2014**, 5:6, 1000222.
101. Taha, M.; Hassan, M.; Essa, S.; Tartor, Y.; *Use of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectroscopy for rapid and accurate identification of Yeasts isolated from human and animals*, *International Journal of Veterinary Science and Medicine*, **2013**, 1, 12-20.
102. Accardo, G.; Cioffi, R.; Colangelo, F.; d'Angelo, R.; Stefano, L.; Paglietti, F.; *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy for the Determination of Asbestos Species in Bulk Building Materials*, *Materials*, **2014**, 7, 457-470.
103. NETZSCH, *Thermogravimetric Analysis – TGA, Method, Technique, Applications*, *Leading Thermal Analysis*, TG 209 F1 Libra, **2012**, 600, 1-20.
104. Entradas, T.; Cabrita, J.; Dalui, S.; Nunes, M.; Monteiro, O.; Silvestre, A.; *Synthesis of sub-5 nm Co-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles and their structural, microstructural, optical and photocatalytic properties*, *Materials Chemistry and Physics*, **2014**, 147, 563-571.

105. Osawa, R.; Barrocas, B.; Monteiro, O.; Oliveira, M.; Florêncio, M.; *Photocatalytic degradation of amitriptyline, trazodone and venlafaxine using modified cobalt-titanate nanowires under UV-Vis radiation: Transformation products and in silico toxicity*, Chemical Engineering Journal, **2019**, 373, 1338-1347.
106. Theivasanthi, T.; Alagar, M.; *Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) Nanoparticles - XRD Analyses – An Insight*, Chemical Physics, **2013**.
107. Bem, V.; Neves, M.; Nunes, M.; Silvestre, A.; Monteiro, O.; *Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2012**, 232, 50-56.
108. Vattikuti, S.; Byon, C.; *Synthesis and Characterization of Molybdenum Disulfide Nanoflowers and Nanosheets: Nanotribology*, Journal of Nanomaterials, **2015**, article ID 710462.
109. Yang, L.; Gao, Q.; Zhang, Y.; Tang, Y.; Wu, Y.; *Tremella-like molybdenum dioxide consisting of nanosheets as an anode material for lithium ion battery*, Electrochemistry Communications, **2008**, 10, 118-122.
110. Zhu, X.; Yang, C.; Xiao, F.; Wang, J.; Su, X.; *Synthesis of nano-TiO<sub>2</sub>-decorated MoS<sub>2</sub> nanosheets for lithium ion batteries*, New Journal of Chemistry, **2015**, 39, 683-688.
111. Qin, S.; Lei, W.; Liu, D.; Chen, Y.; *In-situ and tunable nitrogen-doping of MoS<sub>2</sub> nanosheets*, Scientific Reports, **2014**, 4, 7582, 1-5.
112. Santonastaso, M.; Freakley, S.; Miedziak, P.; Brett, G.; Edwards, J.; Hutchings, G.; *Oxidation of Benzyl Alcohol using in Situ Generated Hydrogen Peroxide*, Organic Process Research & Development, **2014**, 18, 1455-1460.
113. Bhattacharjee, A.; Ahmaruzzaman, M.; Sinha, T.; *A novel approach for the synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and its application as a catalyst in the reduction and photodegradation of organic compounds*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **2015**, 136, 751-760.
114. Gaspar, F. (Resultados não publicados). Mestrado em Química, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa.
115. Maruyama, S.; Lisboa, F.; Ramos, L.; Wypych, F.; *Alkaline Earth Layered Benzoates as Reusable Heterogeneous Catalysts for the Methyl Esterification of Benzoic Acid*, Quim. Nova, **2012**, 35, 1510-1516.
116. William W., "Infrared Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (consultado a 20 de Maio de 2019).

117. Spectral Database for Organic Compounds (SDBS); infrared spectrum; SDBS No.: 22750; RN 1193-82-4; [https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) (consultado a 23 de Maio de 2019).
118. Spectral Database for Organic Compounds (SDBS); infrared spectrum; SDBS No.: 7052; RN 945-51-7; [https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) (consultado a 23 de Maio de 2019).

## 10.1 Exemplo de aplicação da função de Kubelka-Munk

A função de Kubelka-Munk foi utilizada para converter os dados de refletância difusa, obtidos em percentagem, para absorvância. Tomando como exemplo os seguintes dados obtidos:

$R = 55,81\%$  correspondente ao  $\lambda = 200 \text{ nm}$ .

Convertendo o valor percentual de refletância difusa em valor absoluto, obtém-se a  $R = 0,5581$ .

Seguidamente é possível aplicar a fórmula apresentada em 2.2.3 (Eq. 2.2) do seguinte modo:

$$F_{KM} = \frac{|(1 - R)^2|}{2R} = \frac{|(1 - 0,5581)^2|}{2 \times 0,5581} = 0,17$$

## 10.2 Difratoograma de raios-X de pós

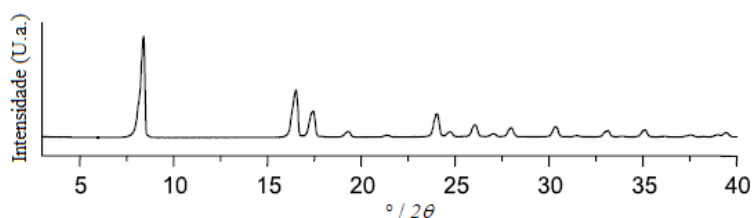


Figura 10.1 - Difratoograma de raios-X do ácido benzoico (adaptado da referência 115).

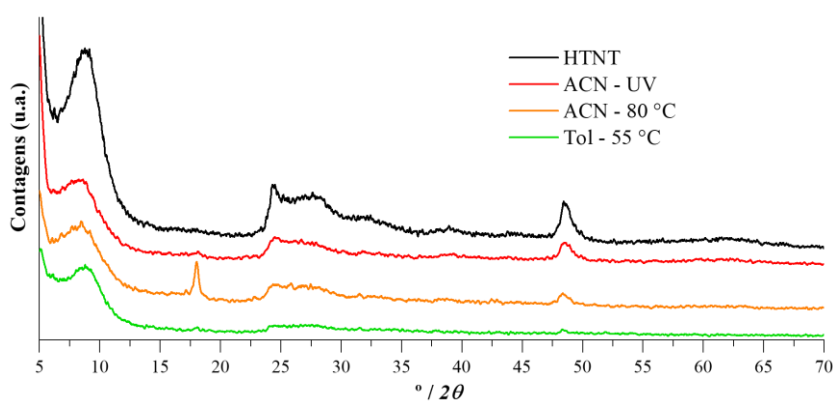


Figura 10.2 - Difrátogramas de raios-X obtidos após ensaios (foto)catalíticos nas reações de oxidação do álcool benzílico com o catalisador HTNT.

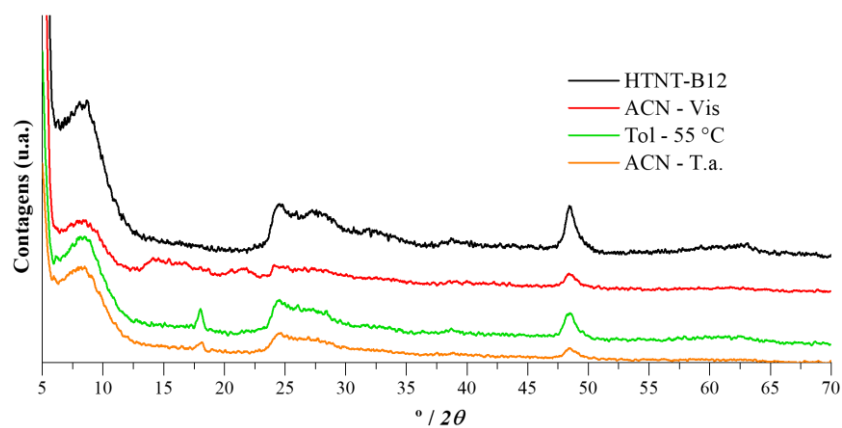


Figura 10.3 - Difratoigramas de raios-X obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador HTNT-B12.

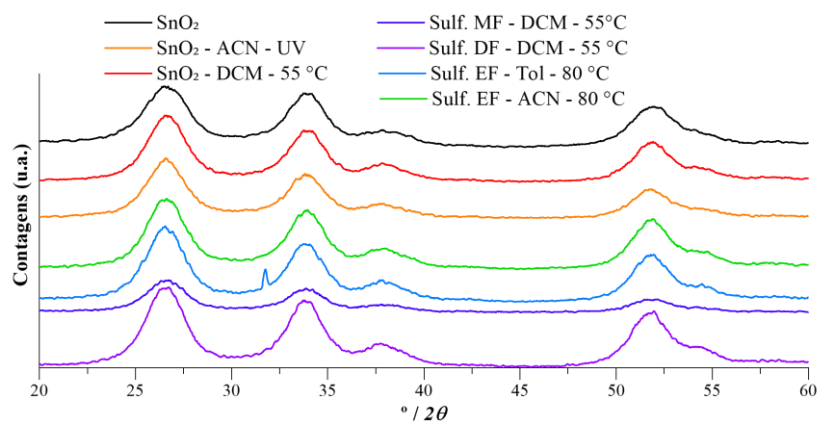


Figura 10.4 - Difratoigramas de raios-X obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador  $\text{SnO}_2$ .

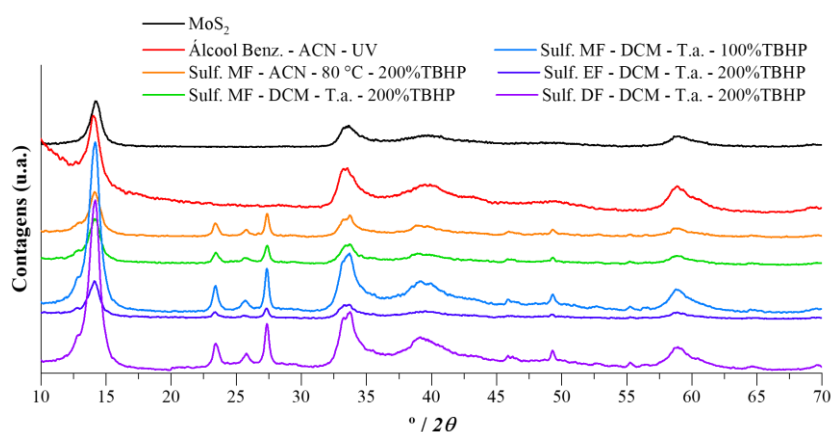


Figura 10.5 - Difratoigramas de raios-X obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador  $\text{MoS}_2$ .

### 10.3 Espectros de infravermelho

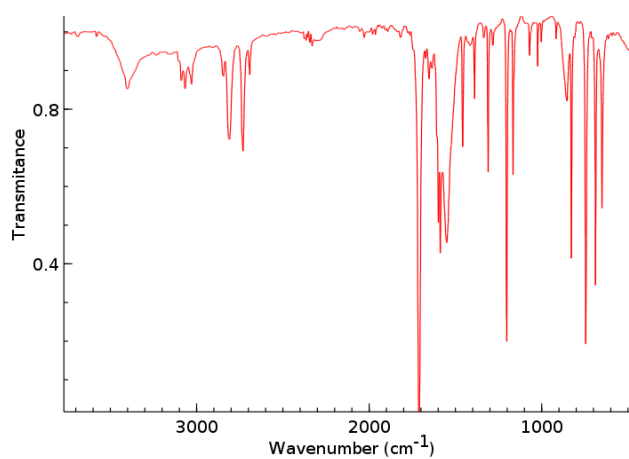


Figura 10.6 - Espectro de Infravermelho do benzaldeído (adaptado da referência 116).

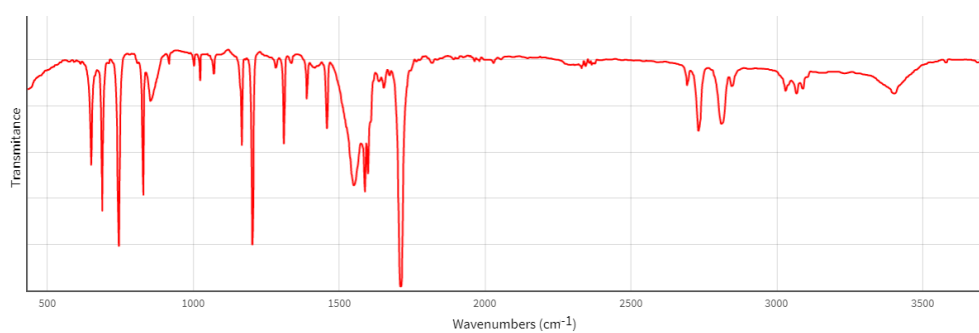


Figura 10.7 - Espectro de Infravermelho do ácido benzoico (adaptado da referência 116).

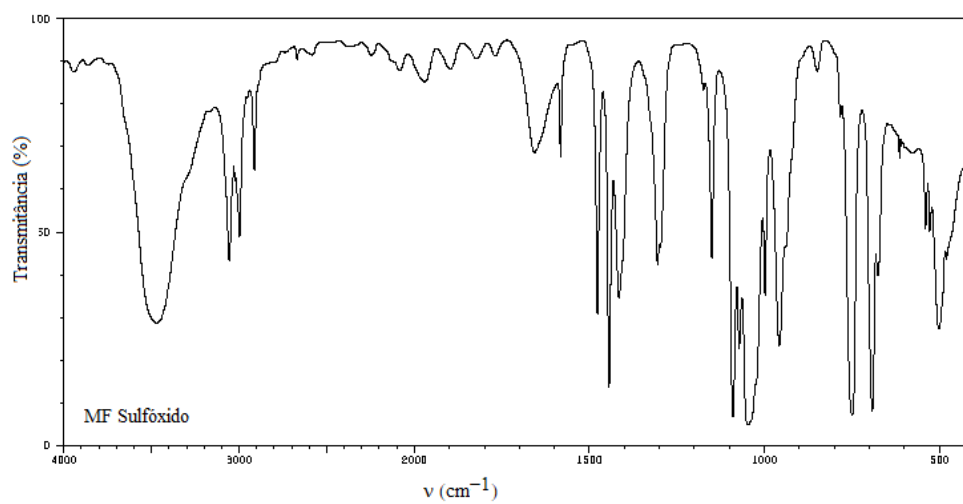


Figura 10.8 - Espectro de Infravermelho do MF sulfóxido (adaptado da referência 117).



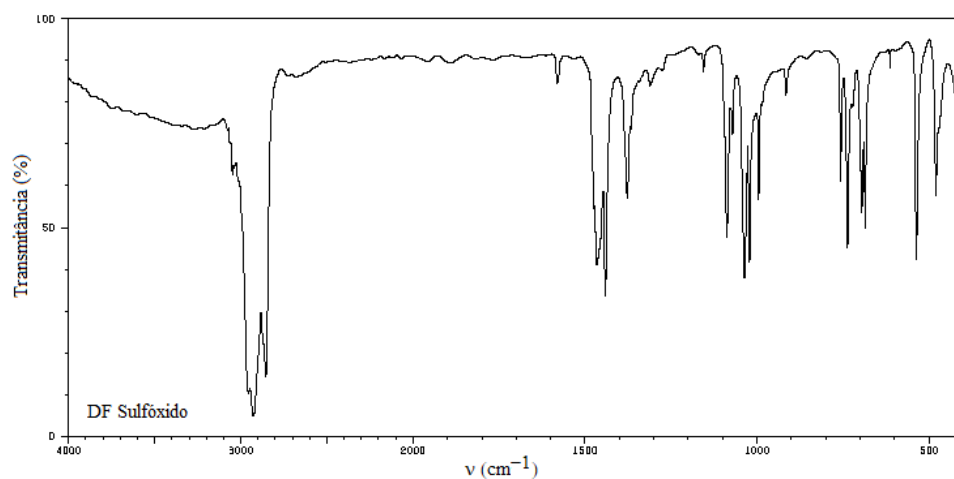


Figura 10.9 - Espectro de Infravermelho do DF sulfóxido (adaptado da referência 118).

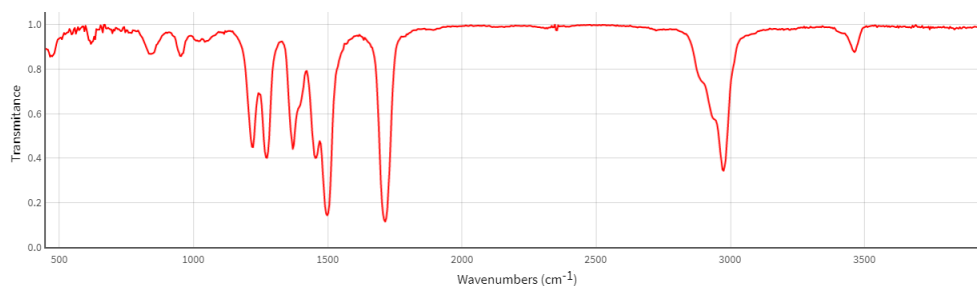


Figura 10.10 - Espectro de Infravermelho da N-TBA (adaptado da referência 116)

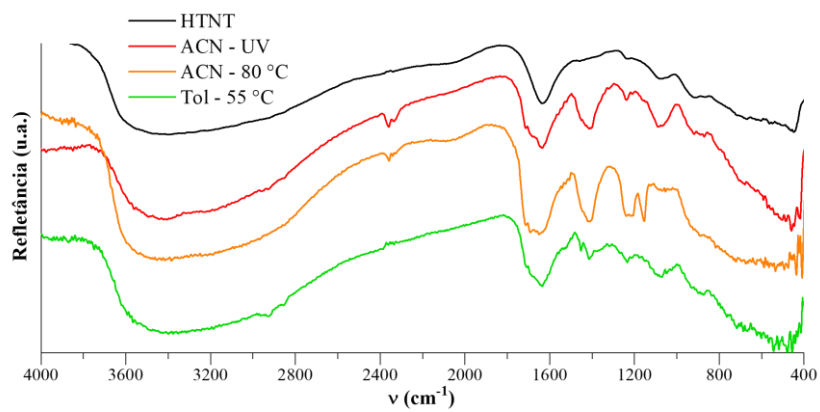


Figura 10.11 - Espectros de DRIFT obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador HTNT.

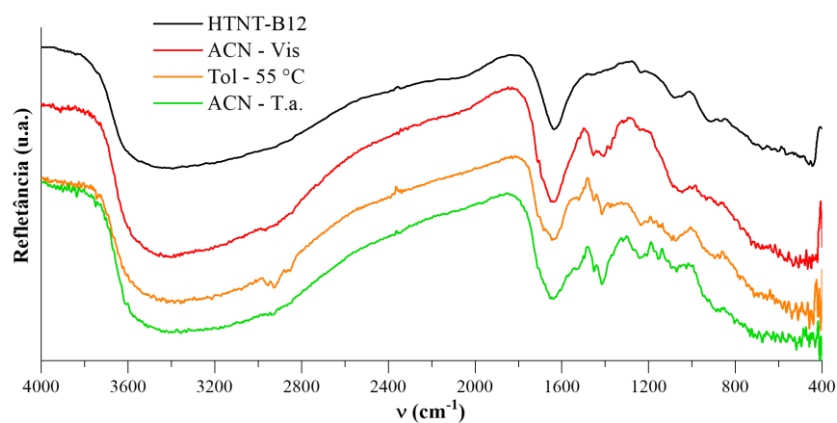


Figura 10.12 - Espectros de DRIFT obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador HTNT-B12.

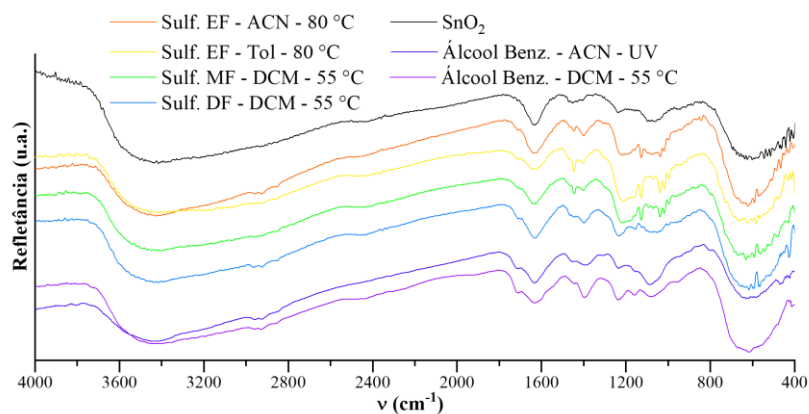


Figura 10.13 - Espectros de DRIFT obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador  $\text{SnO}_2$ .

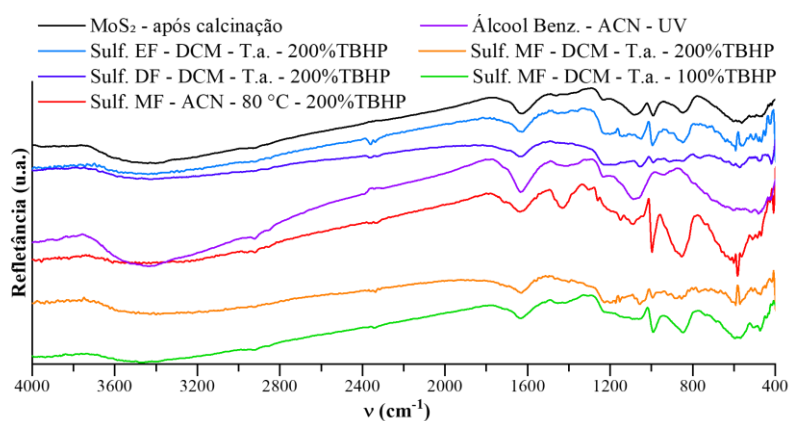


Figura 10.14 - Espectros de DRIFT obtidos após ensaios (foto)catalíticos com o catalisador  $\text{MoS}_2$ .